FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

130. BAND

ERSTES HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1949

Z.anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden von etwa 30—40 Bogen vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DMark 68,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DMark 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40599

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin-Charlottenburg 2, Jebensstraße 1
Fernsprecher 322070

Band 130 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen.

Seite

Schleicher, Alwin, und **Otmar Schlösser,** Über den Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen. Mit 9 Textabbildungen 1

Fuchs, Paul, Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt. . . . 16

Fuchs, Paul, Theoretische und praktische Kunstgriffe in der Calorimetrie . . 21

Prodinger, Wilhelm, und **Gisela Schwieder,** Über die maßanalytische Bestimmung des Hydroxylamins 29

Prodinger, Wilhelm, Untersuchungen über die Hydrolyse des Acetoxims . . . 36

Rechmann, Heinz, Über die potentiometrische Titration von Kaliumrhodanid mittels Natriumhypobromitlösung 39

Bremanis, Elmars, Die photometrische Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure. Mit 1 Textabbildung 44

Täufel, Kurt, in Gemeinschaft mit **Hans Burmeister,** Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. II. Zuckerbilanz bei Kunsthonig . . . 47

Täufel, Kurt, in Gemeinschaft mit **Hans Burmeister,** Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. III. Zuckerbilanz bei Marmeladen 51

Kurze Mitteilung.

Janecke, Heinz, und **Willibald Diemair,** Eine einfache colorimetrische Phosphatase-Bestimmung 56

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

130. BAND

MIT 62 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1949/50

Die Zeitschrift für Analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird.
Printed in Germany.

Druck der Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 130. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Bischoff, F., Über die maßanalytische Titanbestimmung in hochprozentigen Titanpräparaten 195

Bremanis, E., Die photometrische Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure. Mit 1 Textabbildung 44

Denk, G., und **Friedel Denk,** Über die Bestimmung von Cadmium als Sulfid. Mit 2 Textabbildungen 383

Diemair, W., und **C. Boresch,** Über den Phosphorstoffwechsel raschwüchsiger Nährhefen. Mit 3 Textabbildungen 346

Diemair, W., und **R. Zacharias,** Über die Entstehung einer Eisenverbindung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C). Mit 8 Textabbildungen 333

Erler, K., Stufenphotometrische Bestimmungen in konzentrierter Natriumbromidlösung. Bestimmung von Kupfer(II)- und Eisen(III)-Ion 192

Fuchs, P., Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt . . . 16

Fuchs, P., Theoretische und praktische Kunstgriffe in der Calorimetrie . . 21

Geilmann, W., und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 18. Über die Fällung des Rheniums als Sulfid durch Natriumthiosulfat 222

Geilmann, W., und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 19. Über die Löslichkeit von Re_2O_7 in Alkalisulfid- und Alkalipolysulfidlösungen 320

Geilmann, W., und **H. Bode,** Beiträge zur analytischen Chemie des Rheniums 20. Über die Abtrennung des Rheniums durch Destillation. Mit 1 Textabbildung 323

Gensch, Christa, und **G. Jander,** Zur konduktometrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Phosphorsäure. (II. Mitteilung.) Mit 2 Textabbildungen 200

Jänecke, E., Die Zersetzung von $CaCO_3$ beim Erhitzen. Mit 3 Textabbildungen 314

Klarmann, B., Über die Ermittlung der Dichte wäßriger Salzlösungen . 186

Köszegi, D., Die quantitative Fällung des dreiwertigen Eisens in schnell filtrierbarer und auswaschbarer Form 401

Köszegi, D., und **Éva Salgó,** Das Dikaliumquecksilber(II)-tetrarhodanid als Alkaloid- und Aminreagens und seine praktischen Anwendungen . . . 403

Kühn, K., Über die Anreicherung von Molybdän aus verdünnter Lösung durch Adsorption 210

Kutzelnigg, A., Eine Farbreaktion zum Nachweis des Hydrogensulfid-Ions 317

Mehrotra, C. M., Die fällungsmaßanalytische Bestimmung von Quecksilber(I)-Ionen unter Verwendung von Adsorptionsindikatoren 390

Meyer-Döring, H. H., Über den Nachweis des β,β'-Dichlordiäthylsulfids durch 2,6-Dichlorphenol-Indophenol. Mit 1 Textabbildung 232

Prodinger, W., Untersuchungen über die Hydrolyse des Acetoxims . . . 36

Seite

Prodinger, W., und **Gisela Schwieder,** Über die maßanalytische Bestimmung des Hydroxylamins 29

Rechmann, H., Über die potentiometrische Titration von Kaliumrhodanid mittels Natriumhypobromitlösung 39

Sarudi (v. Stetina), I., Die Bestimmung des Kupfers als Kupfer(I)-rhodanid und seine Trennung von Arsen und Zink 301

Schäfer, H., und **E. Wilde,** Die Bestimmung von Sulfonsäureamiden durch thermometrische Titration mit Hypochlorit. Mit 3 Textabbildungen . . 396

Schleicher, A., und **O. Schlösser,** Über den Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen. Mit 9 Textabbildungen 1

Täufel, K., in Gemeinschaft mit **H. Burmeister,** Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. II. Zuckerbilanz bei Kunsthonig 47

Täufel, K., in Gemeinschaft mit **H. Burmeister,** Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen. III. Zuckerbilanz bei Marmeladen 51

v. Vogel, H. U., Maßanalytische Schnellbestimmung von Magnesium in Aluminiumlegierungen nach dem Phosphatverfahren. Mit 1 Textabbildung 304

Wurzschmitt, B., Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen. Mit 1 Textabbildung 105

Kurze Mitteilungen.

Janecke, H., und **W. Diemair,** Eine einfache colorimetrische Phosphatase-Bestimmung 56

v. Mikusch, J. D., Die Pandienzahl zur Bestimmung konjugiert-ungesättigter Fettsäuren 412

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Acker. A. Eichler. Ursula Feldmann. H. Freytag. R. Klockmann. A. Kurtenacker. R. Lang. F. Meyer-Wildhagen. O. Sauter.

Literatur (R. Klement; G. Lehmann; E. Schmidt, J. Gadamer und F. v. Bruchhausen; Ludwig Medicus; W. Langenbeck; Schweißen und Schneiden) 58

Instrument zur vollautomatischen kontinuierlichen Titration (P. A. Shaffer jr., A. Briglio jr. und J. A. Brockmann jr.) 60

Oxydimetrische Titrationen (Bh. S. V. Raghava Rao) 61

Titrationsverfahren mit Cer(IV)-sulfat in Gegenwart von Bromid (V. Sinn) 61

pH-Bestimmung (Je. Ss. Choroschaja; M. F. Iwanowa; J. M. Klotz und F. Marian Walker; K. Schwabe; R. T. Sheen; G. A. Perley und J. B. Godshalk; H. H. Kors; J. J. Lingane; J. L. Gabbard; P. Lederle; P. Schachtschabel; J. Reinhold; P. Schachtschabel; G. Hesse und O. Sauter) . . 61

Literatur (J. D'Ans und Ellen Lax; Walter Gerlach und Else Riedl; H. A. Stuart) 235

Seite

Eichung des analytischen Gewichtssatzes (Cl. Herbo; T. W. Richards; E. Blade) 236

Amperometrische Titrationen mit Indikatoren (A. Ringbom und B. Wilkmann) 236

Vollelektrischer Polarograph (F. Lieneweg) 238

Eine verbesserte Energiequelle (Stromschaltung) für spektrographische Messungen (ohne Autor) 239

Gleichspannungsverstärker mit hochohmigen Elektroden (Glaselektroden) für p_H-Messungen (F. Lieneweg; Du Bridge und Brown; F. Tödt; W. Hiltner). Mit 1 Textabbildung 240

Pipetten hoher Genauigkeit und Schnelligkeit und Titrationsapparat (H. N. Ridyard). Mit 6 Textabbildungen 241

Leicht herstellbare Füll- und Entleerungsvorrichtungen für Mikrobüretten (J. T. Stock und M. A. Fill). Mit 2 Textabbildungen 243

Theorie von Debye-Hückel und ihre Anwendung auf die Lehre vom Löslichkeitsprodukt (B. Naimann; G. N. Lewis und M. Randall; P. Debye und E. Hückel). Mit 1 Textabbildung 351

Hochtemperaturbad gefüllt mit Aluminium-Drehspänen (St. Djang) 352

Apparat zur fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck (J. B. Bowen). Mit 1 Textabbildung 352

Einfaches Austauschgefäß für das chromatographische Arbeiten (L. A. Ae. Sluytermann und H. J. Veenendaal) 353

Literatur (F. Giesecke; W. Seith und K. Ruthardt; F. Löwe; W. Kordatzki) 415

Definition der Säuren und Basen (G. Charlot, S. Lacroix und J. P. Wolff; G. N. Lewis; J. N. Brönsted) 417

p_H-Messung mit Hilfe von Indikatorpapier (I. H. Förch) 418

Kontrolle der Schwingungen der Waage (J. T. Stock und M. A. Fill) 418

Filtrationsapparatur für Versuche mit Spuren von radioaktiven Substanzen (J. Sacks; W. Bernstein und R. Ballentine) 419

Trocknen und Veraschen von Filtern (Cl. Duval) 419

Asbestfilter in Goochtiegeln (Cl. Duval) 419

Laboratoriumshilfsgeräte für mikrochemische Arbeiten (H. Malissa; J. Erdos; G. Gorbach) 420

Heizbank zur Prüfung des Verhaltens organischer Substanzen beim Erhitzen (L. Kofler und W. Kofler) 420

Kritische Mischungstemperatur (R. Fischer und E. Neupauer; R. Fischer und G. Karasek) 421

Umbau des Pulfrich-Photometers (W. R. Domingo, H. J. Timmer, L. E. M. Klaar und J. Berkhout) 422

Neue Art der Gasanalyse (W. J. Goerham) 423

Analyse von Gasen mit Hilfe des Massenspektrometers (I. Kistenmaker; J. F. Kinder und R. Wertzler; R. C. Taylor, R. A. Brown, W. S. Young und C. E. Headington) 423

Quantitative Analyse durch innere Elektrolyse (A. Schleicher) 425

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. Ursula Feldmann. H. Freytag. A. Kurtenacker. R. Lang. F. Meyer-Wildhagen. A. Trofimow. H. Zellner.

Literatur (A. Cohén; Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V.; H. Rheinboldt; R. Kiefer und W. Hotop) 67

Bestimmung der Alkalimetalle mit dem Flammenphotometer von Perkin-Elmer (Th. D. Parks, H. O. Johnson und L. Lykken) 69

Formaldehydmethode zur maßanalytischen Bestimmung von Ammoniumsalzen (H. Böhme) 69

Bestimmung von Ammonium (W. Hurka und I. Ruždić) 70

Volumetrische Bestimmung von Calcium (A. Ringbom und B. Merikanto) . 70

Acidimetrische Bestimmung von Aluminium (A. H. Bushey) 70

Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen (George Norwitz; P. Lisan und H. L. Katz) 71

Schnellbestimmung von Kupfer in Duralumin (F. Weste) 72

Trennung und Bestimmung von Thorium in Monazitsand (H. H. Willard und L. Gordon) 73

Photometrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen und Antimon (H. Ploum) 74

Neue Reaktion auf Kobalt (A. Kutzelnigg) 76

Nickel-, Palladium- und Wismutfällung mit Dimethylglyoxim (R. B. Fischer und G. H. Simonsen) 76

Zirkonsalzmethode zur Entfernung der Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse (L. J. Curtmann, C. Margulies und W. Plechner; L. J. Curtmann und T. B. Greenslade; H. Holness und G. Mattock) 76

Schwefelsäuregehalt von Nitriersäure (G. Kortüm) 77

Chlor, Brom und Jod (N. A. Tananaev und I. A. Peshkov; D. S. McKittrick und C. Schmidt; A. G. Worobjew; J. d'Ans und P. Höfer; M. M. Maglio und F. Fazio; M. Matviak; K. Avalliani; H. Eschemann, R. P. Yeck und G. H. Kissin, R. B. Dean und R. L. Hawley, Alice Lacourt, Ch. T. Chang und R. Vervoort; G. Gad und Hilde Schlichting; G. Gad; M. Taras; A. J. Boyle, V. V. Hughey und Cl. C. Casto; F. de Bacho; D. Williams; D. Williams und C. C. Meeker; D. Williams und G. G. Haines; R. Intonti und M. Gargiulo; I. Bellucci; L. Farkas und M. Lewin; R. Chapin; L. Farkas und M. Lewin; J. P. Mehlig und M. J. Shepherd; J. Halldin und C. O. Björling; P. Balatre; B. K. Shahrokh; Hidehiro Goto und Emiko Sudo; W. G. Gross, L. K. Wood und J. S. McHargue) 78

Literatur (G. Jander und H. Spandau; A. Gehring und R. Fresenius unter Mitarbeit von O. Fuchs und M. Vulpius; S. W. Souci unter Mitwirkung von H. Thies und F. Fischer; O. Niezoldi) 244

Neues Verfahren der halbquantitativen anorganischen Analyse (P. E. Wenger, D. Monnier und Y. Rusconi) 246

Halbquantitative Untersuchung von Chromnickelstählen (A. Claeys und J. Gillis) 248

Quantitative Bestimmung von Metallen mit Tannin (H. Holness und G. Mattock) 249

Seite

Die Anwendbarkeit von Tannin als Reagens in der qualitativen Analyse (H. Holness) 249

Die Fällung der Kieselsäure und deren Trennung von Zirkonium, Zinn und Titan mittels Tannin (H. Holness und B. D. Pate) 250

Die Mikroreaktion auf Kalium, Rubidium und Caesium mit 2,4-Dinitrobenzfuroxan (H. Rathsburg und A. Schuerer; J. Gillis und J. Hoste) . . . 250

Vergleichende Untersuchung über die gravimetrische Bestimmung von Calcium in Gegenwart etwa der 20fachen Menge Magnesium (S. Peltier und Cl. Duval; Eddy Congdon und Millegan; H. Hager; Williams; McRieman) 251

Zur colorimetrischen Bestimmung von Borax (D. Monnier, Y. Rusconi und P. Wenger) 251

Bestimmung von Aluminium neben viel Eisen (H. N. Wilson; I. M. Kolthoff, V. A. Stenger und B. Moscovitz) 252

Nachweis von Scandium, den seltenen Erden, Zirkonium und Thorium mit Murexid (G. Beck) 253

Redoxindikatoren für den Nachweis von Cerium (G. Charlot) 254

Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Kohlensäure (L. della Gatta). Mit 1 Textabbildung 255

Spezifisches Reagens auf Germanium (J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys; C. Liebermann und S. Lindenbaum) 256

Bestimmung von Nitraten in gefärbten Bodenauszügen (F. J. Sowden und H. J. Atkinson) 256

Die potentiometrische Titration der Phosphorsäure mit Silbernitrat (R. Flatt und G. Brunisholz) 257

Reduktion des Arsenat-Ions zu Arsenit-Ion (Suzanne Tribalat; N. S. Poluektov) 259

Spezifischer Nachweis von Antimon (J. Gillis, J. Hoste und A. Claeys; P. Wenger, R. Duckert und Cl. Blancpain; C. Liebermann und S. Lindenbaum) 260

Nachweis von Arsen, Antimon, Zinn und Wismut (D. Bézier; G. Charlot und D. Bézier) 261

Zwei Methoden zur Bestimmung von Vanadium in Ferrovanadium (B. E. Jaboulay) 263

Verbesserung der oxydimetrischen Bestimmung von Niobium (H. B. Knowles und G. E. F. Lundell) 264

Neue empfindliche Tüpfelreaktion auf Sulfite (R. Belcher und G. Ingram; F. Feigl und P. Krumholz) 265

Tüpfelreaktion auf Molybdän und Kupfer mit o-Oxyphenylfluoren (J. Gillis, A. Claeys und J. Hoste; C. Liebermann und S. Lindenbaum) 266

Untersuchungen über die Maskierung der Reaktionen des Molybdat-, Wolframat- und Vanadat-Ions durch Wasserstoffperoxyd (F. Feigl und J. D. Raacke; W. J. O'Leary und J. Papisch) 267

Bestimmung von Uranium (V. Hovorka, Z. Holzbecher, V. Sýkora, J. Voříšek und J. Macek) 268

Bestimmung kleiner Mengen von Chlorat (G. Charlot) 269

Elektrometrische Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat (G. Goffart, G. Michel und Th. Pitance) 270

Spektralanalytische Bestimmung von Blei, Antimon, Eisen und Zink in Bronze und Rotguß (G. Maassen) 271

Seite

Spektralanalytische Untersuchung sehr kleiner Stahlproben (L. G. Young) 272

Umfassende Übersicht über die in metallurgischen analytischen Laboratorien gebräuchlichen colorimetrischen Analysenmethoden (L. Silverman) . . . 273

Tüpfelreaktion auf Kobalt (Cl. Duval; J. Field) 273

Fällung des Kobalts als Kaliumhexanitritokobaltat (C. Duval und Colette Soye) 273

Quantitative Bestimmung von Ammoniak in Kobalt(III)-aminen und ihre Anwendung zur Bestimmung von Ferrocyanid-Ion (H. A. Horan und H. J. Eppig) 274

Gravimetrische Bestimmung von Rhodium (R. L. Haines und D. E. Ryan; J. E. Currah, W. A. E. McBryde, A. J. Cruikshank und F. E. Beamish) . 275

Bestimmung von Palladium neben den anderen Metallen der Platingruppe (D. E. Ryan und P. Fainer) 276

Gewichtsanalytische Bestimmung der Alkalien als Sulfate (J. Blome) . . . 354

Genaue Methode zur Trennung von Gallium und Aluminium und zur acidimetrischen Bestimmung von Aluminium, Indium und Gallium (S. Lacroix; E. B. Sandell). Mit 2 Textabbildungen 354

Reagenzien für den Nachweis der Ionen der Aluminiumgruppe (G. Charlot; D. Bézier; Ch. E. White und C. S. Lowe; G. Lacroix; E. D. Palmes; W. C. Alford; F. Hyslop; A. R. Monoco und L. T. Hairhall; H. Goto; H. W. Knudson; V. W. Meloche und C. Juday; Tartakovskii; C. J. van Nieuwenburg; P. Klinger; E. Stengel und H. Wirtz; G. Tanheiser und M. Waterkamp) 356

Potentiometrische Methode der Bestimmung von Aluminium in Bronzen und im Stahl (B. G. Ivanov und S. M. Bezjajko) 359

Mikrobestimmung des Gesamtkohlenstoffes in Carbonaten, Cyaniden und Alkali- oder Erdalkalisalzen organischer Säuren (J. R. La Force, D. F. Ketchum und A. E. Ballard) 360

Methode zur quantitativen Bestimmung von kubischem und monoklinem Zirkonoxyd durch Röntgenanalyse (P. Duwez und F. Odell) 360

Halbmikroanalytische Bestimmung von Kieselsäure (Cl. Duval) 360

Methode zur colorimetrischen Bestimmung von Kieselsäure (S. Lacroix und Frl. Labalade) 361

Bestimmung von geringen Mengen Wasser in Stickstofftetroxyd (G. C. Whitnack und Cl. J. Holford). Mit 1 Textabbildung 363

Fällungen von Arsen, Antimon und Wismut durch metallisches Kupfer in Gegenwart von Alkalicyaniden und Alkalien (M. Kohn) 364

Jodometrische Titration von Arsenit in alkalischen Lösungen (R. K. McAlpine; E. W. Washburn) 365

Eine auf Molybdän spezifisch reagierende Atomgruppe (A. J. Busev) 365

Potentiometrische Bestimmung von Chlor in Gegenwart von Schwefeldioxyd (M. P. Berkovič und G. S. Luzina) 366

Einige Reaktionen von Ferro- und Ferricyaniden (M. Kohn) 367

Neues empfindliches und spezifisches Reagens auf Kobalt (R. Kuhn und E. Ludolphy) 367

Literatur (R. Fresenius und G. Jander; R. Fresenius und A. Gehring; Wilhelm Biltz, Werner Fischer; Margot Goehring, Ludwig Medicus; M. Henglein; H. Lux, A. Stock und A. Stähler) 426

Seite
Reaktionen von Uranyl-cyanoferrat(II) (M. Kohn) 429
Kupfer (C. W. Hammock und E. H. Swift; H. W. Foote und J. E. Vance; F. L. Hahn; D. Monnier, I. Pardova und P. E. Wenger; R. Bastian) . . 432
Zink (E. K. Maun und E. H. Swift; B. B. Osthaus) 433
Qualitative Trennung von Cadmium- und Kupfer(II)-Ionen (M. Vernon Davis und F. H. Heath) 434
Thallium (F. Feigl und I. Baumfeld; J. Besson; Chrétien und Longi; R. C. Mehrotra) 436
Colorimetrische Arsenbestimmung (J. L. Teodorovič) 437
Arsenbestimmung in biologischem Material (G. A. Levvy; E. W. McChesney) 438
Vanadium (J. Hoste; J. Fidler) 439
Manganbestimmung in Nichteisenlegierungen (A. J. Busev und N. J. Dmitrieva; N. A. Glebov) 440
Oxydimetrische Bestimmung von Mangan und Kobalt (O. Tomiček, Z. Šandl und V. Simon) 440
Physikalisch-chemische und analytische Eigenschaften des Rheniums (S. Tribalat; N. S. Poluektov; H. H. Willard und G. Smith) 441
Reaktionsfähigkeit von innerkomplex gebundenem Palladium und spezifischer Nachweis von Cyanid (F. Feigl und H. E. Feigl) 443
Fällungsmaßanalytische Bestimmungen mit Adsorptionsindikatoren (R. C. Mehrotra) 444

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Acker. E. Baertich. W. Dick. A. Eichler. Ursula Feldmann. H. Freytag. A. Grohmann. A. Trofimow. H. Zellner.

Literatur (C. Weygand) 89
Literatur (W. Langenbeck) 446

1. Elementaranalyse.

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (F. O. Fischer) . . . 447
Modifizierter Dumas-Apparat zur Stickstoffbestimmung (W. K. Noyce) . . 448

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien(I) (F. Bergmann und Helene Japhe) 90
Nephelometrische Cholesterinbestimmung (Lothar Koniakowsky und Fritz Knüchel; R. Schönheimer und W. M. Sperry; Mühlbeck, Kaufmann und Wolff) 91
Bestimmung der Bromzahlen ungesättigter Carbonylverbindungen (L. N. Petrova) 277
Volumetrische Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen (Alice Lacourt und A. M. Timmermann) 277
Photocolorimetrische Bestimmung von gelösten Zuckerstoffen (M. J. Kulenok) 278
Mikro-Zuckerbestimmung (H. Stern und P. L. Kirk) 278

Seite

Quantitative Analyse von rohem und gereinigtem Carbazol (E.A. Coulson und D. P. Biddiscombe; V. I. Chmelevsky und I. J. Postovsky). Mit 1 Textabbildung 279

Bestimmung von Tetraäthylpyrophosphat (A. R. Wreath und E. J. Zickefoose) 368

Nachweis kleiner Mengen Isobutylen (E. D. Parker und L. A. Goldblatt) . 369

Neuer Nachweis von Alkoholen mit dem Vanadin-Oxin-Komplex (F. Buscarons; J. L. Marin und J. Claver; R. Montequi und M. Gallego) 369

Analyse eines Gemisches von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (M. M. Rajnes und Ju. A. Larionov) 370

Vereinfachte Apparatur zur Bestimmung primärer Aminogruppen nach van Slyke (H. Winderoth) 371

Verfahren zur Bestimmung der α-Amino-β-oxyvaleriansäure (β-Oxyvalin) (C. M. Stevens und Ph. E. Halpern; B. H. Nicolet) 371

Nachweis organischer Verbindungen mit der Vanillin-Schwefelsäure-Reaktion (E. P. Häußler) 450

Bestimmung von Essigsäureanhydrid in Essigsäure (G. Benson und R. M. Kitchen) 450

Entbleiungsmittel bei der Zuckerbestimmung (Jackson-Gillis; S. V. Ramanaiah und C. Narasingarao) 451

Trennung reduzierender Zucker (E. L. Hirst, L. Hough und J. K. N. Jones) 451

Colorimetrische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff (K. N. Kinzerskaja) 452

Bestimmung von Spuren Benzaldehyd in Benzylalkohol (H. L. Rees und Don H. Anderson) 452

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. E. Baertich. A. Eichler. H. Freytag. R. Klockmann. A. Trofimow.

Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse (F. Münchberg) 92

Quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin (R. Fischer und G. Kocher) 92

Bestimmung des Theobromins und Coffeins in Kakao-Material (R. G. Moores und H. A. Campbell) 93

Chemische Bestimmung des Vitamins B_1 in Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten (H. Roth) 94

Untersuchungen über die Härtebestimmungen des Wassers (J. Pfeifer; E. Nolte und Anneliese Mohnke) 281

Bestimmung kleiner Härtegrade von Wasser nach Clark (C. Janssen und D. Spruit) 281

Phosphorsäurebestimmung in Lebensmitteln mit Hilfe des Stufenphotometers (H. Wuhrmann und O. Högl) 283

Vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des Säuregrades in Mehl und Teigwaren (J. Großfeld und H. Heß; Schulerud) 283

Zuckerbestimmung in Kartoffelauszügen (B. Roßmann) 283

Seite

Bestimmung von Thiamin (Aneurin) im Weißbrot nach der Thiochrommethode (Mary O. Dawbarn) 284

Zuckerbestimmung in Hefegebäck (L. Acker) 285

Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden für Kindernährmittel (W. Diemair und L. Acker) 285

Bestimmung des Zusatzes an Sojakeimmasse (E. Bohm und O. Sturz) . . 285

Erfahrungen bei der Bestimmung des Sojagehaltes in Frischwürsten (V. Hamann) 286

Einfache und genaue Bestimmung von Vitamin B_1 (K. Gratzl und E. Gratzl-Czermak). Mit 1 Textabbildung 287

Verfahren zur Bestimmung gelöster Ascorbinsäure aus der Reaktionsgeschwindigkeit (F. S. Okolov) 288

Zusammenhänge zwischen organoleptischem und analytischem Befund bei Nahrungsmitteln (K. G. Wagner) 372

Chemitoxikologische Prüfung von Lebensmitteln (N. J. Goldstone) 373

Erfahrungen mit der Schrotgärmethode, einem Schnellverfahren zur Bestimmung der Kleberqualität bei Weizen (P. Pelshenke) 373

Einfache colorimetrische Zuckerbestimmung in Urin oder Milch (Salah El-Dewi) 373

Indirekte Wasserbestimmung in Lebensmitteln (I. F. Reith, D. A. A. Mossel und I. H. van de Kamer; J. H. van de Kamer und N. F. Jansen) 452

Wassergehaltsbestimmung in Butter (A. Schütz) 453

Bestimmung des Gehaltes der Kuhmilch an Gesamteiweiß und Casein (H. J. Bannenberg und W. van den Hoek) 454

Bestimmung von Kollagen in Rindfleisch (L. M. Hartley und J. L. Hall) 454

Bestimmung der Thiamin- und Riboflavingehalte in Getreideproben (E. Y. Spencer, A. D. Robinson, L. W. McElroy und J. Kastelic) 455

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

L. Acker. A. Eichler. Ursula Feldmann. H. Freytag. K. Gaede. A. Gehring. W. Grütz. H. Haas. R. Klockmann. R. Lang. F. Meyer-Wildhagen. O. Sauter. W. Schmieden. A. Trofimow. H. Zellner.

Gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber in photographischen Emulsionen (H. T. Plasencia) 96

Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluorescenzdaten (W. Ciusa) 96

Mikroanalytischer Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen (G. Gorbach und H. Malissa) 96

Bestimmung kleiner Calciummengen in pflanzlichem Material (Edward H. Tyner; Schluss; C. R. Jackson und R. D. Mac Laurin) 97

Mikrobestimmung des Bors in frischem Pflanzengewebe (Herbert W. Winsor: J. A. Naftel) 98

Seite

Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums im Boden durch Laktatextraktion (H. Egnér; H. Rhiem; P. Lederer) 99

Methodik der Phosphorsäurebestimmung (W. Jessen und G. Constantin) . . 289

Mikroextraktionsapparatur zur Extraktion von Zucker (H. Stern und P. L. Kirk) 289

Feststellung des Nitratgehaltes in gemischten Celluloseestern (A. G. Roberts) 290

Bestimmung von Natrium, Kalium, Aluminium und Zink in Carboxymethylcellulose-Derivaten (E. P. Samsel, Sp. H. Bush, R. L. Warren und A. F. Gordon) 290

Cellulose- und Gesamtkohlenhydrat-Gehalt des Buchenholzes (W. Overbeck) 291

Bestimmung des Schwefelgehaltes in festen Brennstoffen (D. J. W. Kreulen; J. Hamaker) 292

Inhaltsanalyse von Schmierölen durch selektive Adsorption (C. Zerbe und H. Höter) 292

Spektrographische Bestimmung von Chlor in Textilien (W. W. A. Johnson und D. P. Norman) 293

Humusbestimmung nach dem Bichromatverfahren (B. Kurmies; M. Trénel und P. Pfeffer) 294

Bestimmung von Fungiciden (Salicylanilid, Pentachlorphenol, Quecksilberverbindungen) in Lacken und Holz-Schutzanstrichmitteln (M. H. Swann) 295

Verteilungschromatographie der Aminosäuren (R. Consden, A. H. Gordon und A. J. P. Martin) 296

Bestimmung von 1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan in technischem DDT (St. I. Christol, R. A. Hayes und H. L. Haller) 296

Methode zur Bestimmung von Wasser in der Kühlflüssigkeit Freon 12 (Dichlordifluormethan) (W. A. Pennington) 374

Wasserbestimmung und Entwässerung organischer Lösemittel und anderer Produkte (J. Klosa) 374

Literatur (S. Gericke) 456

Bestimmung von Kohlendioxyd in Gasproben (R. R. Baldwin, Bamford und Baldwin) 456

Bestimmung von Kohlendioxyd in Absorptionsflüssigkeiten (B. E. Dixon und R. A. Williams) 457

Bestimmung von Chloriden in der Betriebskontrolle (L. G. Urusovskaja und P. J. Zilina) 457

Analysenschnellmethoden der Petroleumindustrie 458

Bestimmung der relativen Farbdichte von Schmierölen (L. Lykken und J. Rae) 459

Gasvolumetrische Bestimmung von Calciumdisilicid und Silicium in Calciumsilicid (C. Bordoni) 460

Bestimmung des Borgehaltes im Ackerboden und pflanzlichem Material (E. Bottoni; G. Bertrand und H. Agulhon) 461

Messung des Styrolgehaltes in Butadien-Styrolgemisch (G. Kivenson, J. J. Osmar und E. W. Jones) 462

Bestimmung von Styrol in Mischpolymerisaten (R. C. Crippen und Ch. F. Bonilla) 463

Seite

Bestimmung der Phenole in Schwelteeren und Teerölen (G. Lambris und H. Haferkorn) 464

Bleibestimmung in Naphthenaten (A. Castiglioni) 465

Bestimmung von Humus in Sand (D. Thoenes und H. W. Joustra) 466

Bestimmung von Äpfelsäure in Tabakblättern (M. P. Pjatnickij und A. F. Jureva) 466

Bestimmung von Galakturonsäure in Pektinpräparaten (B. Vollmert) . . . 467

Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Lupinensamen (A. P. Garbuzova) . . . 469

Bestimmung der Fumarsäure in tierischen Geweben (L. M. Marshall, J. M. Orten und A. H. Smith; F. A. Isherwood; A. J. P. Martin und R. L. M. Synge) 469

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

L. Acker. K. Hinsberg. R. Lang. A. Trofimow.

Mikromethode zur Bestimmung der Summe der Alkaloide von Belladonna und Datura (E. L. Koverga und A. S. Koverga) 297

Quantitative Bestimmung der wirksamen Bestandteile von Uzara (Th. Bersin) 297

Bestimmung des Sublimatgehaltes (H. Vogt) 375

Bestimmung des Morphins in Mohnkapseln (W. Poethke und E. Arnold) . . 376

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

L. Acker. E. Baertich. Birgit Fresenius. H. Freytag. K. Gaede. K. Hinsberg. A. Trofimow.

Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Reststickstoffes (John Goa; F. Rappaport und F. Eichhorn) 101

Spektographische Bestimmung des Berylliums in biologischem Material und in Luft (J. Cholak und D. M. Hubbard) 102

Bestimmung und Identifizierung von Progesteron mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (D. Klein, N. Weiner und S. M. Gordon) 103

Neue Farbreaktion auf Tryptophan und verwandte Verbindungen (H. Tauber) 103

Chemische Bestimmung des Tryptophans (J. R. Spies und Dorris C. Chambers) 104

Bestimmung von Jod im Blut (A. C. Connor, Roy E. Swensson, Ch. W. Park, C. Gangloff, R. Liebermann und C. M. Curtis) 298

Nachweis von Bromat in Blut und Harn (A. L. Dunn und A. R. McIntyre) 299

Mikrobestimmung des Gesamtschwefels in biologischem Material (W. G. Klimenko) 299

Schnelle Messung der Gesamtbasen im Serum und Bestimmung des Serum-Natriums (F. W. Sundermann) 376

Gebrauch der Flammenphotometrie für die quantitative Bestimmung von Natrium und Kalium in Plasma und Urin (R. E. Mosher, A. J. Boyle, E. J. Bird, S. D. Jacobson, Th. M. Batchelor, Lloyd T. Iseri und G. B. Myers; R. B. Barnes, D. Richardson, J. W. Berry und R. L. Hood) . . . 377

Seite

Neues photoelektrisches Meßgerät zur Blutuntersuchung (H. Henck) 378

Neue colorimetrische Methode für die Bestimmung der Serumproteine (H. A. Stiff) 378

Genaue Methode zur Bestimmung von Phosphatiden, Gesamtfett, Cholesterin und Neutralfett in Blut, Geweben und organischen Flüssigkeiten (P. Lorenzini) 379

Photometrische Methode zur Bestimmung der α-Amylase im Blut und Urin (B. W. Smith; J. H. Roe) 380

Bestimmung von Salicyl- und p-Aminosalicylsäure im Harn (T. Rabaglia) 381

Quantitative Bestimmung von Dehydroisoandrosteron in reinen Lösungen und in Harnextrakten und Harnfraktionen (L. Hansen; G. W. Kerr und W. M. Hoehn; P. L. Munson, M. E. Jones, Ph. J. McCall und T. F. Gallagher) 381

Chemische Morphinbestimmung im Harn (H. Iglauer) 382

Glucosebestimmung in Blut (G. Pruner) 470

Stufenphotometrische Bestimmung der Milchsäure in Blut (H. Mauer) . . . 471

Bestimmung von Adrenalin in Blutplasma (S. Annersten, A. Grönwall und E. Köiw) 472

Colorimetrische Bestimmung von Caronamid (C. Ziegler und J. M. Sprague; H. Sh. Collins und M. Finland) 472

Qualitativer Porphyrinnachweis (Maria Noering) 473

Colorimetrische Bestimmung synthetischer Oestrogene (R. A. Dunford) . . 473

Colorimetrische Bestimmung von Esestrol und Diäthylstilboestrol (A. Mariani und L. Tentori; R. W. Stoughton; Licken und Zahn) 474

Spektrophotometrische Bestimmung von Andosteron und Testosteron (P. E. Hilmer und W. C. Hess; F. P. Veitch und H. S. Milone) 475

Fluorometrische Bestimmung der Pteroylglutaminsäure (V. Allfrey, L. J. Teply, C. Geffen und C. G. King) 476

Aus dem Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Aachen.

Über den Fällungswiderstand bei elektroanalytischen Bestimmungen.

Von

Alwin Schleicher und Otmar Schlösser.

Mit 9 Textabbildungen.

(Eingegangen am 26. April 1949.)

Nachdem in früheren Versuchen gezeigt worden war, wie man die Leistung elektroanalytischer Verfahren durch geeignete Maßnahmen, so durch Steigerung der Temperatur, durch Begünstigung der Diffusion und durch Anpassung der Stromdichte an den Fällungsvorgang verbessern kann [1] und nachdem der Einfluß von Depolarisatoren auf die Größe des inneren Widerstandes dargestellt wurde [2], soll im folgenden bei weitestgehender Konstanthaltung des Verfahrens die Natur der hemmend wirkenden Momente physikalisch-chemischer Art an einer Reihe von verschiedenen Metallfällungen aufgezeigt werden.

Zunächst möge eine Präzision der Begriffe und genauere Einreihung in bereits bekannte erfolgen.

Unter dem „Fällungswiderstand" ist ein bei galvanischen Elementen bekannter innerer Widerstand zu verstehen, der aber die Sonderheit besitzen soll, daß der anodische Vorgang während der Fällung nicht oder doch nur unwesentlich gehemmt wird. Auf diese Weise kann man die auftretenden Veränderungen dem kathodischen, also dem Fällungsvorgang allein zuschreiben und so von einem Fällungswiderstand W_f sprechen. Die Berechnungen desselben erfolgen auf Grund des „Leistungsgesetzes", dessen Formulierung durch die Annahme der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes möglich ist. Die Leistungsfaktoren sind, wie früher erläutert [1] $\frac{\text{mg}}{s \cdot \text{el. Äq.}}$ und PA. Ersterer enthält die in der Sekunde niedergeschlagene Menge Metall in Milligramm, letzterer den Potentialabfall während der Fällung. Aus ihnen folgt die Formel für das „Leistungsgesetz": $\frac{\text{mg}}{s \cdot \text{el. Äq.}} \cdot W_f = PA$ und diejenige für den Fällungswiderstand $W_f = \frac{PA \cdot s \cdot \text{el. Äq.}}{\text{mg}}$.

[1] Schleicher, A.: „Elektroanalytische Schnellmethoden", Stuttgart 1947.
[2] Diese Z. **128**, 381 (1948).

Setzt man in diesen Formeln die definitionsgemäße Größe für das elektrochemische Äquivalent ein, nämlich: el. Äq. $= \frac{mg}{C}$, d. h. die je Coulomb abgeschiedene Menge, so lautet das Leistungsgesetz: $\frac{C}{s} \cdot W_f = PA$ und die Formel für den Widerstand: $W_f = \frac{PA \cdot s}{C}$. Das OHMsche Gesetz bezeichnet das Produkt von Stromstärke I und Widerstand W als gleich der Spannung V. I ist definiert als die in der Zeiteinheit fließenden Coulombs $\frac{C}{s}$, sodaß es lautet: $\frac{C}{s} \cdot W = V$. PA bedeutet einen Spannungsabfall. — Die Parallelität beider Gesetze ist offenbar, sie unterscheiden sich nur dadurch, daß das OHMsche Gesetz den Elektronenfluß in metallischen Leitern, das Leistungsgesetz den Ionenstrom in Nichtmetallen behandelt. Ersterer ist ein außerordentlich schneller, die Zeitdauer sehr klein, letzterer ist langsamer, sein Zeitbedarf der Messung leicht zugängig. Der in den und zwischen den Elektroden fließende Strom folgt demselben Gesetz wie der im Elektrolyt fließende und was sich im metallischen Teil als Stromstärke messen und an den Elektrodenoberflächen als Stromdichte berechnen läßt, wirkt im nichtmetallischen an diesen als Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Fällungswiderstand kommt zum Ausdruck einmal in den Stromdichte-Potentialkurven, die sich während der quantitativen Abscheidung aufnehmen lassen und zum andern in den Widerstandswerten, welche sich aus der gegebenen Formel errechnen lassen.

A. Das Fällungsverfahren.

Bei den neuen Versuchen wichen wir von der ursprünglichen Form der Apparatur insofern ab, als wir die Fällungskathode möglichst nahe an die Lösungsanode brachten und beide, zusammen mit dem Anolyt, bewegten. Dadurch verringert sich der Leitungswiderstand zwischen den beiden Elektroden. Gleichzeitig wurde die wirksame Oberfläche der Anode durch Vergrößerung derselben gesteigert und es wurden solche Anolytlösungen gewählt, in denen sich das Metall schnell auflöst. Der äußere Erfolg dieser Maßnahmen war eine wesentliche Verringerung der Fällungsdauer [1].

Bei allen nachfolgend beschriebenen Verfahren wurde ein und dasselbe Platinnetz mit einer Oberfläche von 141 cm² verwandt, von den Metallen wurden 0,2 g zur Fällung vorgelegt, außerdem war das Fällungsvolumen zumeist dasselbe, etwa 150 ml. Das Ende der Fällung wurde durch eine Tüpfelreaktion oder durch eine dem Elektrolyt entnommene Probe festgestellt. Potential und Stromstärke wurden in Abständen von $^1/_2$ Minute notiert. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Fällungen von Kupfer mit Zink und mit Magnesium, von Nickel und Kobalt mit Magnesium, von Zinn mit Zink, von Blei mit Magnesium, von Wismut mit Zink, von Antimon mit Zink und von Zink mit Magnesium. Katholyt und Anolyt wurden jeweils so gewählt, daß in kürzester Zeit eine quantitative festhaftende Fällung erzielt wurde.

---

[1] Dissertation O. SCHLÖSSER, Aachen 1948.

a) *Kupfer* mit Zink.

Der Katholyt enthielt in 150 ml Volumen 1,5 ml konzentrierte Schwefelsäure und 0,5 ml konzentrierte Salpetersäure, der Anolyt Salzsäure in der Verdünnung 1:20. Die Temperatur betrug 95° C, die Dauer 5 Minuten, Prüfung gegen Natriumdiäthyldithiocarbamat. Abb. 1 (S. 6) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

b) *Kupfer* mit Magnesium.

Der Katholyt enthielt 1,2 ml konzentrierte Schwefelsäure und 0,4 ml konzentrierte Salpetersäure. Der Anolyt bestand aus Salzsäure 1:30, die Temperatur betrug 95° C, die Fällung dauerte 6 Minuten und die Prüfung erfolgte wie oben durch Tüpfelung. Abb. 2 zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

c) *Nickel* mit Magnesium.

Der Katholyt enthält Nickelsulfat mit $^1/_2$ ml Eisessig und 10 ml molarer Natriumacetatlösung, der Anolyt besteht aus 2 molarer Ammoniumchloridlösung, der auf 100 ml 1 ml konzentrierte Salzsäure zugesetzt wurde. Die Temperatur betrug etwa 95° C, die Dauer 10 Minuten, geprüft wurde gegen Dimethylglyoxim. Abb. 3 (S. 8) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

d) *Kobalt* mit Magnesium.

Katholyt und Anolyt entsprechen denjenigen der Nickelfällung. Abb. 4 (S. 9) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

e) *Zinn* mit Zink.

Die verdünnte Lösung des salzsauren Zinn(II)-chlorids erhält Zusätze von 10 ml konzentrierter Salzsäure und 0,3 ml konzentrierter Salpetersäure. Der Anolyt besteht aus verdünnter Salzsäure 1:20. Man beginnt die Bewegung des Elektrolyten erst $^1/_2$ Minute nach dem Eintauchen des Elektrodenpaares. Die Temperatur betrug 95° C, die Dauer 10 Minuten. Geprüft wird gegen Schwefelwasserstoff. Abb. 5 (S. 9) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

f) *Blei* mit Magnesium.

Die Bleinitratlösung wird mit $^1/_2$ ml Schwefelsäure versetzt, auf 70 ml verdünnt und dann mit 70 ml konzentriertem Ammoniak und 10 ml Essigsäure bei 80° C bis zum Auflösen des Sulfatniederschlages behandelt. Den Anolyt bildet eine verdünnte Salpetersäure 1:20. Die Fällungstemperatur betrug etwa 95° C, die Elektrolyse erfolgt unter geringer Rotation während 5 Minuten. Geprüft wird gegen Schwefelwasserstoff. Abb. 6 (S. 10) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

g) *Wismut* mit Zinkanode.

Die 0,1 g Bi enthaltende Nitratlösung wird mit 1,6 ml konzentrierter Salpetersäure versetzt und auf 150 ml verdünnt. Größere Mengen lassen sich nicht festhaftend fällen. Der Anolyt besteht aus einer Mischung von konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure 1:2, verdünnt auf 1:20. Es wird bei Zimmertemperatur während 7—8 Minuten unter mäßiger Rotation elektrolysiert. Abb. 7 (S. 10) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

h) *Antimon* mit Zinkanode.

Zur Antimon(III)-chloridlösung mit 0,05—0,1 g Sb fügt man soviel Salzsäure, daß das Volumen von 150 ml einen p_H-Wert von 1,7—2,0 aufweist und erhitzt zum Sieden. Größere Mengen lassen sich auch hier nicht festhaftend abscheiden.

Der Anolyt besteht aus einer Salzsäureverdünnung 1:30 und ist ebenfalls nahe dem Siedepunkt. Man elektrolysiert etwa 10 Minuten. Abb. 8 (S. 11) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

i) *Zink*fällung mit Magnesiumanode.

Die Zinksulfatlösung, enthaltend 0,2 g Metall, wird mit 10 ml 2 n Natriumacetatlösung und 0,1 ml Eisessig auf 150 ml Volumen verdünnt und zum Sieden erhitzt. Der Anolyt ist eine Salzsäureverdünnung 1:30. Man elektrolysiert am ruhenden Netz, das man nur etwa alle 3 Minuten kurz rotieren läßt. Nach 20—22 Minuten ist die Fällung beendet. Abb. 9 (S. 11) zeigt die Strom-Zeit- und die Stromdichte-Potential-Kurven.

B. Die Beobachtungen während der Fällungen.

Der Verfolg der Stromstärkewerte während der Fällungen zeigt allgemein ein anfängliches Ansteigen derselben und zwar besonders dann, wenn die Aciditätsunterschiede der beiden Elektrolyte groß sind. — Ihm folgt dann der prinzipiell zu erwartende Rückgang der Stromstärke bis etwa zum Ende der Fällung. Diese Verzögerung ist höchstwahrscheinlich auf die Ausbildung eines Flüssigkeitspotentials am Diaphragma zurückzuführen. Es verschwindet in dem Maße, in dem ein Ausgleich der Wasserstoffionenkonzentrationen eintritt, während gleichzeitig die EMK der Metallkette fällt.

Da in allen Fällen nach erfolgter Abscheidung der Hauptmenge des Metalls eine solche von Wasserstoff zu erwarten ist, tritt dieser sichtbar in Erscheinung, soweit seine Entladung nicht durch Depolarisatoren, wie Salpetersäure, verhindert oder durch die Erscheinung der Wasserstoffüberspannung verzögert wird. Seinem Auftreten geht eine Aufrauhung der Metalloberfläche und eine Verminderung ihres Glanzes voraus, so namentlich bei Kupfer und Zinn. Bei Nickel und Kobalt beobachtet man ein mehrmaliges An- und Abschwellen der Wasserstoffentwicklung.

Zur Verhinderung der Wasserstoffabscheidung könnte man an die Begrenzung des Kathodenpotentials denken, indem man geringe Widerstände in den Kurzschlußbogen einschaltet. Dieses sonst gerne verwendete Hilfsmittel versagte hier jedoch zumeist und zwar deshalb, weil mit der Begrenzung des Kathodenpotentials auch eine Minderung der Stromstärke verbunden ist. Bei der inneren Elektrolyse kommt es aber in erhöhtem Maße darauf an, die Fällung in möglichst kurzer Zeit zu beenden, um eine Wanderung von Kationen in den Anolyt zu verhindern. Dagegen erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktionsgeschwindigkeit im Anolyt durch Verringerung seiner Acidität zu vermindern. Sie ermöglichte eine einigermaßen befriedigende Abscheidung von Wismut und Zink.

Für die schnelle Abscheidung der Metalle in den Versuchsanordnungen durch äußere Stromzufuhr spielt bekanntlich die Bewegung des Elektrolyten eine große Rolle. Sie vergrößert das Diffusionsgefälle. Im Falle

der inneren Elektrolyse nach der obigen Anordnung aber zeigte es sich, daß diese Wirkung nicht nur ausblieb, sondern sogar das Gegenteil, die völlige Verhinderung der Metallabscheidung hervorrief. Dies wurde beim Zinn und beim Zink beobachtet.

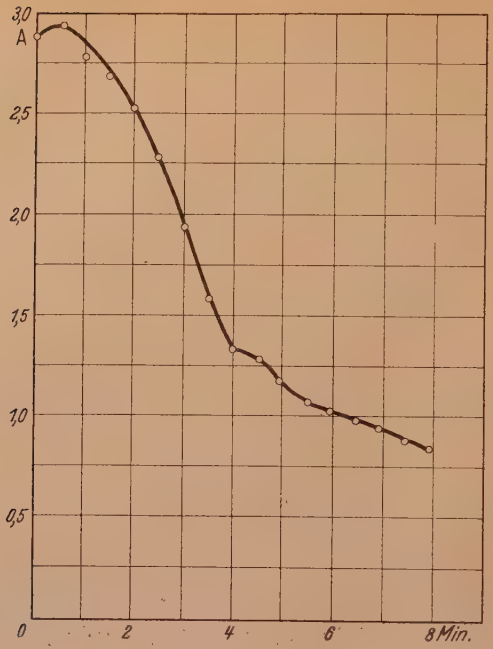
Die Zinnabscheidung zeigt bei den Fällungsversuchen aus rein salzsaurer Lösung starke Verästelungen, welche jedoch, wenn einmal gebildet, wieder verschwinden, wenn man dem Katholyt wenig starke Salpetersäure zusetzt. Elektrolysiert man aber von vorn herein im salpetersauren Elektrolyt, so unterbleibt die Abscheidung völlig, wenn der Elektrolyt bewegt wird, sie erscheint erst bei ruhendem Verweilen der Kathode, und sie wächst auch dann weiter, wenn man nach kurzer Zeit wieder bewegt. Hier wird also durch die Bewegung des Elektrolyten die Keimbildung ganz verhindert, nicht aber das Krystallwachstum. Beim Zink gelingt eine festhaftende Abscheidung nur dann, wenn man vorwiegend mit dem ruhenden Elektrolyt arbeitet, der jedoch hie und da durch geringes Rotierenlassen des Elektrodenpaares bewegt werden kann. Hier wird also auch das Wachstum verzögert oder ganz verhindert. Man könnte zur Erklärung der Erscheinung die Schwierigkeiten der Einfügung der Krystallkeime in das Gitter des Grundmetalls heranziehen. Platin und Iridium besitzen ein kubisch flächenzentriertes Gitter, Zinn und Zink jedoch eine hexagonale dichteste Kugelpackung. Die Metalle Wismut und Antimon gehören strukturgemäß zum Arsentypus. Beide Metalle lassen sich nur in kleinen Mengen festhaftend abscheiden. Man wird dabei aber nicht übersehen dürfen, daß bei Anwendung von *äußerem* Strom die genannten Metalle festhaftend abgeschieden werden können. Der Unterschied besteht darin, daß im letzteren Falle in der zumeist gebräuchlichen Anordnung der Elektrolyt durch einen Glasgitterrührer bewegt wird, während die Kathode ruht, hier aber bewirkt die bewegte Kathode die Bewegung des Elektrolyten.

Man darf nicht übersehen, daß die Vorgänge an den Elektroden in ihren Geschwindigkeiten aufeinander abgestimmt sein müssen. Ist der Auflösungsvorgang an der Anode schneller als der Fällungsvorgang an der Kathode, so ist das Angebot von Elektronen an der Kathode größer als ihr Verbrauch. Dynamisch gesehen darf die Auflösungsgeschwindigkeit nicht größer als die Fällungsgeschwindigkeit sein. Die letztere darf aber nicht zu groß sein, da die Bildung gleichmäßig starker und damit festhaftender Niederschläge einen Ausgleich der akiven Stellen an denselben erfordert [1].

Das Wachstum der Krystalle geht immer von den Ecken und Kanten und nie von den Flächenmitten aus. Daher vollzieht sich die Ionenabscheidung im wesentlichen an obigen „aktiven" Stellen.

---

[1] Kortüm, G.: „Lehrbuch der Elektrochemie", Wiesbaden 1948, S. 406.



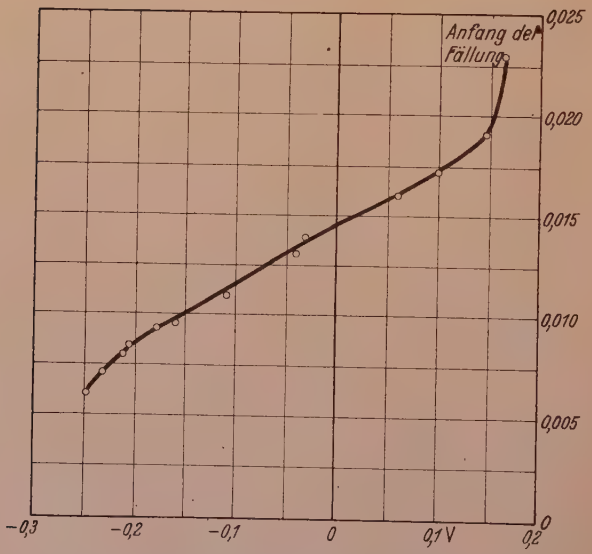
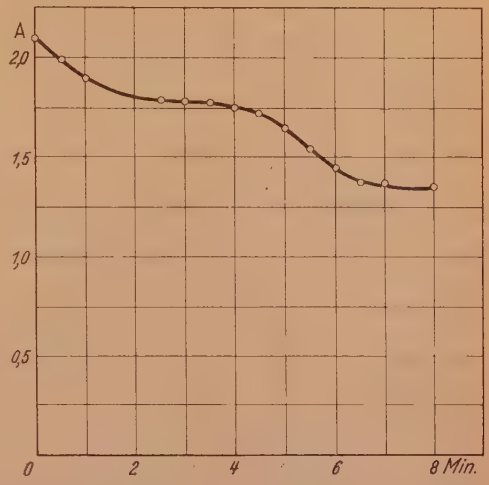


Abb. 1. Strom-Zeitkurven für Cu-Fällung mit Zn-Anode.
Stromdichte-Potentialkurve der Cu-Fällung mit Zn-Anode.

Ein Ausgleich dieser, etwa durch mechanische Glättung oder durch den Zusatz sogenannter „Inhibitoren" wie in der Galvanostegie, ist hier zumeist nicht möglich, und daher wird die Bildung starker festhaftender Niederschläge in der Elektroanalyse vielfach unmöglich. Die Entladung der Metall-Ionen findet zwar statt, aber es tritt kein Verwachsen der Krystallite mit den bereits vorhandenen ein, der Niederschlag haftet nicht oder aber, es lassen sich nur kleine Mengen festhaftend fällen.



Diese Verhältnisse werden noch durch die Unterschiede der in den obigen Versuchen verwendeten Elektrolytekompliziert, denn nicht immer stehen einfachen Salzlösungen der Anolyte gleich einfache der Katholyte gegenüber.

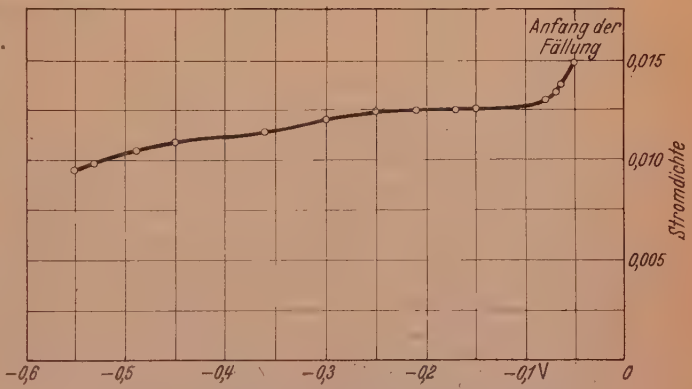


Abb. 2. Strom-Zeitkurve für Cu-Fällung mit Mg-Anode.
Stromdichte-Potentialkurve der Cu-Fällung mit Mg-Anode.

C. Die Auswertung der Stromdichte-Potential-Kurven.

Allgemein gilt zunächst, daß ein Kurvenverlauf parallel zu einer der beiden Koordinaten die Ungültigkeit des Ohmschen Gesetzes anzeigt. In beiden Fällen erfolgt alsdann eine Änderung einer der beiden Komponenten ohne die gleichzeitige der anderen. Ferner bedeutet ein geradliniger Abfall der Kurven, verbunden mit einer gleichzeitigen Änderung beider Komponenten Konstanz des Widerstandes. Von diesen allgemeinen Gesichtspunkten ausgehend erscheint die *Kupferfällung mit Zinkanode* als eine anfänglich starke Abscheidung von Metall, welche dann in eine

mit konstantem Widerstand verlaufende Abscheidung übergeht. Bei — 0,1 V ist die Lösung entfärbt, bei — 0,2 V bleibt die Nachweisreaktion aus, die Fällung ist praktisch beendet. Bei — 0,15 V geht die bisher schön lachsfarbene Kupferfällung in eine mattrötliche und rauher werdende über. Hier beginnt somit ein neuer Vorgang, nämlich die Depolarisation der Wasserstoffabscheidung durch die zugesetzte Salpetersäure.

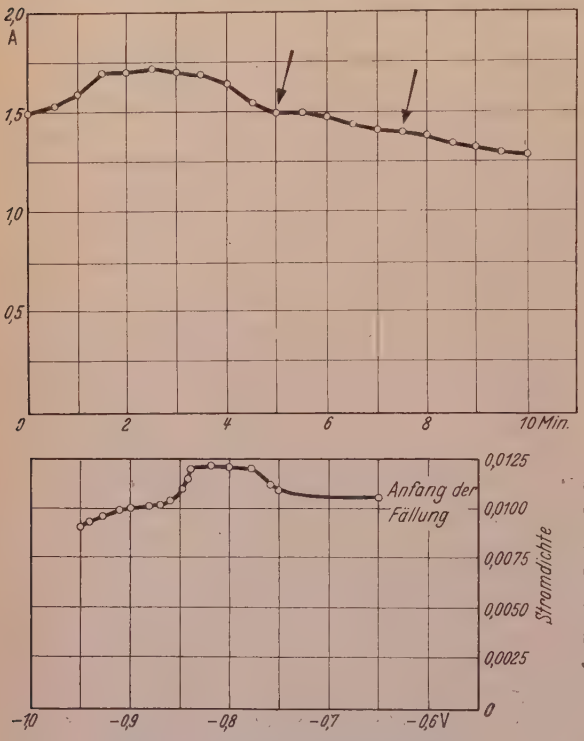


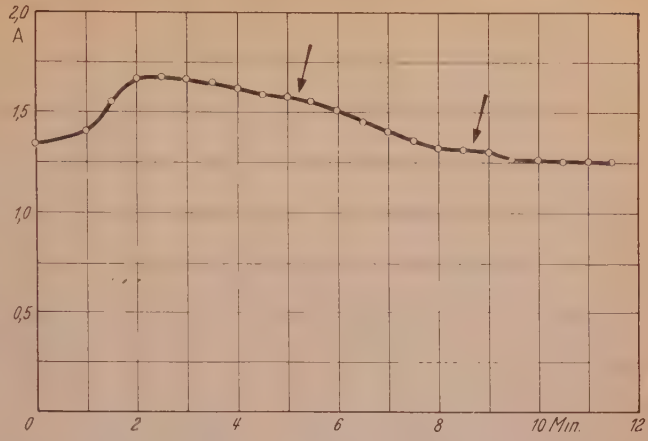
Abb. 3. Strom-Zeitkurve für Ni-Fällung.
Stromdichte-Potentialkurve der Ni-Fällung.

Demgegenüber verläuft die *Kupferfällung* mit *Magnesiumanode* wesentlich anders. Die Fällung beginnt bei relativ hohem Potential mit starkem Abfall der beiden Stromkomponenten während etwa 2 Minuten, biegt dann — stark gehemmt — zu einem starken Anstieg des Potentials und geringer Änderung der Stromdichte um, wobei — bis zum Erreichen von — 0,25 V nach 4 Minuten — ein glänzender Niederschlag gebildet wird. Von da ab fällt die Kurve wieder stärker, während sich die Oberfläche merklich aufrauht, ohne daß eine Wasserstoffentwicklung sichtbar wird. Bei — 0,5 V ist nach 6 Minuten die Fällung beendet. Man kann hieraus entnehmen, daß die gleichzeitige Entladung von Wasserstoff und Kupfer schon frühzeitig eintritt und stärker ist als bei der Fällung mit Zinkanode. Im allgemeinen ist die Kupferfällung aus saurer Lösung schon bei $\pm$ 0,00 V beendet.

Wesentlich komplizierter ist die *Nickelfällung*.

Der Vorgang beginnt mit einem horizontalen Ast der Kurve, wahrscheinlich jener Erscheinung, die für die Nickel- und Kobaltabscheidung typisch ist und die man als chemische Polarisation bezeichnet. Das Potential steigt zu so hohen Werten, daß nahezu unvermittelt Wasserstoffentwicklung einsetzt und zwar nach etwa 1½ Minuten. Dieser Vor-

gang ist mit einer Steigerung der Stromdichte verbunden. Bei —0,8 V beginnt die Lösung sich zu entfärben, sie ist bei —0,88 V farblos. Dann beginnt eine zunehmende Wasserstoffentwicklung, mit welcher eine Dunkelfärbung der Nickeloberfläche verbunden ist.



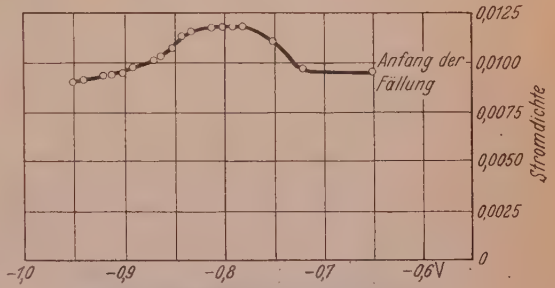
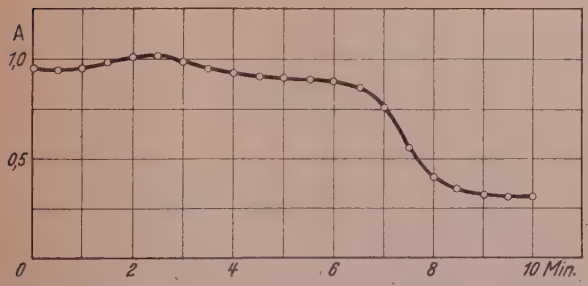


Abb. 4. Stromzeit-Kurve der Co-Fällung. Stromdichte-Potentialkurve der Co-Fällung.

Die Vorgänge bei der *Kobaltfällung* entsprechen nahezu gänzlich denjenigen bei der Fällung des Nickels.

Die Stromdichte-Potentialkurve der *Zinnfällung* zeigt einen gleichmäßig glatten Verlauf mit konstantem Widerstand. Vor der Abscheidung der letzten Anteile Zinn beginnt eine sichtbare Wasserstoffentwicklung, welcher Vorgang die Fällung schließlich beendet.



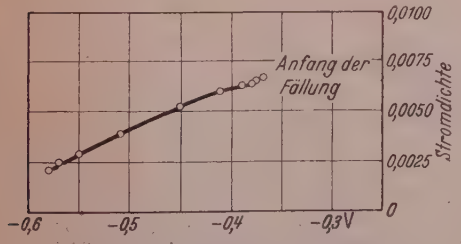
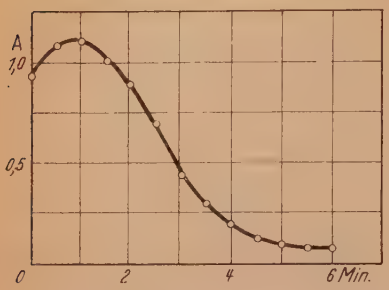


Abb. 5. Strom-Zeitkurve der Sn(II)-Fällung. Stromdichte-Potentialkurve der Sn-Fällung.

Die *Bleifällungskurve* zeigt einen langgestreckten, aber im wesentlichen gleichmäßigen Verlauf.

Die Aciditätsunterschiede von Katholyt und Anolyt bedingen den anfänglichen Anstieg der Stromdichte. Eine Wasserstoffentwicklung ist nicht zu beobachten.

Die Kurve der *Wismutfällung* zeigt anfänglich einen glatten Verlauf, eine Wasserstoffentwicklung wird depolarisiert, die Kurve biegt dann ohne wesentliche Potentialerhöhung zu niederen Stromdichten um. Sie entspricht in ihrem Verlauf der Fällung mit äußerem Strom unter Potentialbeobachtung.



Wie die Kurve der *Antimonfällung* lehrt, setzt diese zu Beginn kräftig ein, um nach Ablauf der ersten 5 Minuten bei —0,25 V langsam fortzuschreiten. Gleichzeitig setzt auch eine schwache Wasserstoffentwicklung ein, die nach Beendigung der Metallabscheidung den alleinigen Vorgang bildet. Auch hier also übt die Wasserstoffabscheidung eine hemmende, aber nicht verhindernde Wirkung aus.

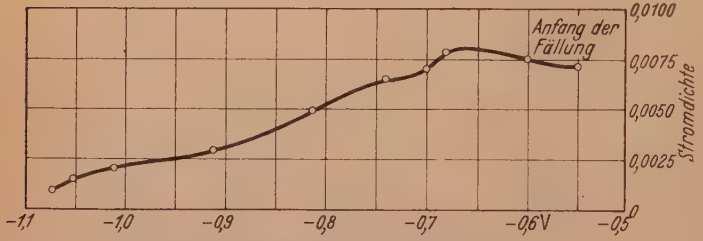
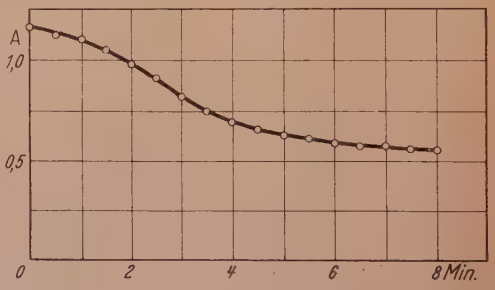


Abb. 6. Strom-Zeitkurve der Pb-Fällung.
Stromdichte-Potentialkurve der Pb-Fällung.

Die Potential-Stromdichtekurve der *Zinkfällung* zeigt wiederum ein anfängliches Steigen der Stromdichtewerte, zugleich damit beginnt auch schon die Wasserstoffabscheidung. Unter ihr erfolgt die Fällung der Hauptmenge des Metalls, dessen letzte Anteile jedoch nur ganz langsam niedergeschlagen werden.



Vergleicht man die erläuterten Kurven miteinander, so kann man drei verschiedene Typen unterscheiden und zwar: erstens den normalen, mehr oder weniger steilen und mehr oder weniger konstanten Abfall, wie er vor allen Dingen beim Kupfer mit Zinkanode auftritt. Den zweiten, einen

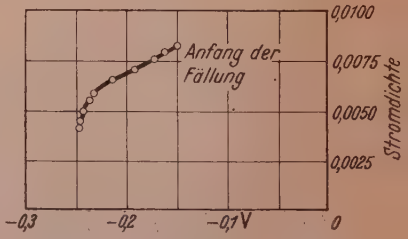


Abb. 7. Strom-Zeitkurve der Bi-Fällung.
Stromdichte-Potentialkurve der Bi-Fällung.

Grenzfall, bietet die Wismutkurve, die in ihrem steil verlaufenden abfallenden Ast den Beginn eines neuen Vorgangs, nämlich den der Wasserstoffabscheidung widerspiegelt. Der dritte Typ, wiederum ein Grenzfall, wird durch die Zinkkurve wiedergegeben. Sie zeigt in ihrem fast horizontalen Verlauf, daß gleichzeitig mit der Abscheidung des Metalls diejenige von Wasserstoff erfolgt.

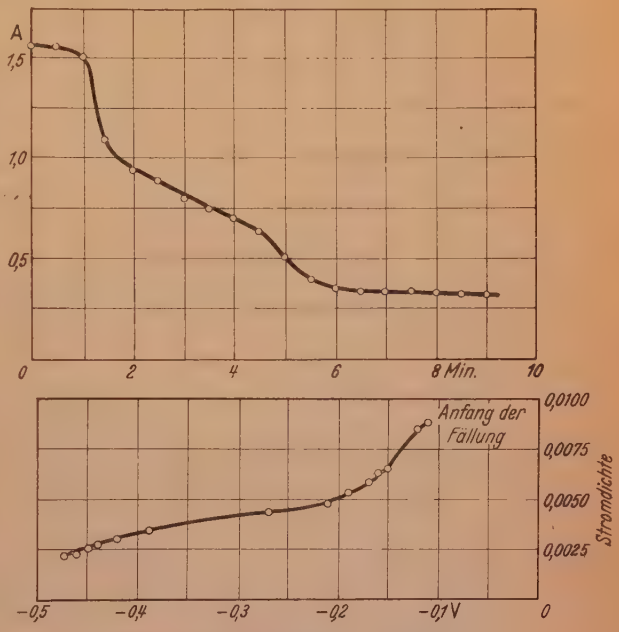


Abb. 8. Strom-Zeitkurve der Sb-Fällung. Stromdichte-Potentialkurve der Sb-Fällung.

D. Die Verfahrenswerte.

Die Bewertung analytischer Methoden nach der Genauigkeit basiert auf den stöchiometrischen Gesetzen, sie prüft die Richtigkeit des Ergebnisses. Demgegenüber gründet sich die Bewertung nach der Arbeit und Leistung auf die Gesetze der Thermodynamik und auf die allgemeinen kinetischen und energetischen Gesetze. Die „analytisch genutzte Arbeit" ist ein Ausdruck für den thermodynamischen Begriff der maximalen Arbeit. In ihr ist auch die Bewertung nach der Genauigkeit enthalten, denn diese ist um so größer, je größer nicht nur die jeweils erfaßte Menge, sondern auch das

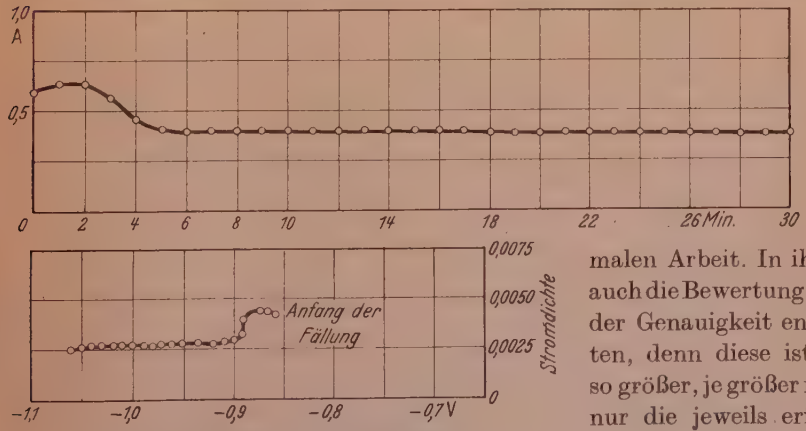


Abb. 9 Strom-Zeitkurve der Zn-Fällung. Stromdichte-Potentialkurve der Zn-Fällung.

jeweils erreichte Konzentrationsgefälle an dem zu bestimmenden Bestandteil ist. Die energetische Bewertung analytischer Methoden prüft jedoch in erster Linie das Verfahren, und es sind somit die erhaltenen Werte der analytisch genutzten Arbeit und der analytisch genutzten Leistung wie auch derjenige des Fällungswiderstandes Verfahrenswerte.

Diese werden nachfolgend für die oben behandelten neun elektroanalytischen Fällungsvorgänge wiedergegeben und diskutiert.

a) *Die beobachteten Werte.*

Tabelle 1 bringt in den Reihen 1—6 die beobachteten Werte, in Reihe 7 die jeweils aufgewandte Anzahl Coulombs, errechnet aus den Auswaagen (I_2) und den zugehörigen Werten des elektrochemischen Äquivalentes (II_2).

Aus den Angaben dieser Tabelle kann man sich durch eine einfache Überschlagsrechnung über den effektiven Verbrauch an Potentialgefälle und an Stromstärke Rechenschaft ablegen. Man wird feststellen, daß der Aufwand an beiden wesentlich größer ist, als dem analytischen Erfolg entspricht, und man kann daraus schließen, daß neben den genannten Metallen auch andere — höchstwahrscheinlich nur Wasserstoff — abgeschieden werden. Gleichzeitig werden damit auch Widerstände überwunden, die in einer irreversiblen Polarisation bestehen.

Tabelle 1. *Die beobachteten Werte.*

1 Metallpaar Me_1/Me_2	2 Auswaage in mg	3 Dauer in Min.	4 Potentialabfall in V.	5 Stromstärke in Amp.	6 Genauigkeit in %	7 Coulombs
Cu/Zn	199,8	5	0,38	2,95—0,85	—0,12	606,7
Cu/Mg	200,2	6	0,44	2,10—1,48	+0,16	607,7
Ni/Mg	199,4	10	0,30	1,73—1,3	—0,19	656,0
Co/Mg	200,3	10	0,30	1,65—1,26	+0,24	655,7
Sn/Zn	199,7	10	0,21	1,05—0,31	—0,17	324,8
Pb/Mg	200,5	5	0,52	1,13—0,08	+0,25	186,6
Bi/Zn	99,5	8	0,095	1,15—0,56	—0,45	137,8
Sb/Zn	99,6	10	0,35	1,25—0,34	—0,44	236,8
Zn/Mg	199,1	20	0,15	0,64—0,38	—0,47	587,5

Dies lehren aber auch die nach den gegebenen Formeln errechenbaren Werte der Tabelle II.

b) *Die errechneten Werte.*

Tabelle 2 enthält die aus den beobachteten Werten errechenbaren energetischen Werte.

Tabelle 2. *Errechnete Werte.*

1 Metallpaar	2 elektrochem. Äquivalente in mg/Coul.	3 Arbeit in V.-Coul.	4 Leistung in V.-Amp.	5 Widerstand in Ohm	6 Verzögerungsmomente
Cu/Zn	0,3294	230,6	0,769	0,188	schöne, glatte Fällung
Cu/Mg	0,3294	267,4	0,743	0,261	durch gleichzeitige Wasserstoffabscheidung gestörte Fällung
Ni/Mg	0,3040	196,8	0,328	0,275	anfängliche Verzögerung durch chemische Polarisation
Co/Mg	0,3054	196,7	0,327	0,275	und gleichzeitige Wasserstoffabscheidung
Sn/Zn	0,6150	68,21	0,114	0,39	verzögerte Kristallkeimbildung
Pb/Mg	1,074	97,05	0,325	0,84	Abscheidung aus Anionenkomplex
Bi/Zn	0,7220	13,09	0,027	0,32	Fällungsbegrenzung durch Wasserstoffabscheidung
Sb/Zn	0,4206	82,88	0,138	0,88	geringe Haftfestigkeit durch langsames Kristallwachstum und Wasserstoffabscheidung
Zn/Mg	0,3388	88,15	0,073	0,31	geringe Wachstumsgeschwindigkeit und Wasserstoffabscheidung

Die zugehörigen Formeln sind:

$A_q = \frac{PA \cdot mg}{el. \cdot Äq.} = PA \cdot C$ Volt-Coulomb. $L_q = \frac{PA \cdot mg}{s \cdot el. \cdot Äq.} = \frac{PA \cdot C}{s}$ Volt-Ampère und $W_f = \frac{PA \cdot s \cdot el. \cdot Äq.}{mg} = \frac{PA \cdot s}{C}$ Ohm.

Wie man sieht, sinken die *Arbeitswerte* vom Paar Sn/Zn an in dieser mehr oder weniger willkürlichen Reihenfolge stark ab. Das ist bei Sn/Zn und Pb/Mg durch die zwei- bis dreifache Größe der Konstanten bedingt (II_2). Bei Bi/Zn machen sich der außerordentlich geringe Potentialabfall (I_4) und die kleinere Metallmenge (I_2) bemerkbar, bei Sb/Zn die ebenfalls kleine abgeschiedene Menge und bei Zn/Mg wieder der kleinere Potentialabfall.

Dieselben Werte erhält man selbstverständlich auch durch die zweiten Formeln (I_4 und I_7). Die Coulombwerte sind ebenfalls vom Paare Sn/Zn an niedriger als bei den Cu-, Ni-, Co- und Zn-Paaren. Trotz des starken Potentialabfalls bei Pb/Mg erhebt sich der Arbeitswert nicht zu der Höhe dieser. Er ist am geringsten bei Bi/Zn.

Die Arbeits-, Leistungs- und Widerstandswerte enthalten den Po-

tentialabfall im Zähler der Formel, und dieser ist zugleich ein Ausdruck für das erreichte Konzentrations- bzw. Aktivitätsgefälle. Da bei allen Versuchen nahezu gleichhohe Absolutmengen vorgelegt wurden, sollten bei extrem hohen und niederen Potentialdifferenzen (Pb und Bi I_4) auch entsprechend hohe und niedrige Arbeitswerte erreicht werden. Das ist jedoch nur innerhalb der Reihe niederer Arbeitswerte der Fall. Das Blei fällt aus einem Anionenkomplex, doch darf man annehmen, daß hier die minimalen Blei-Ionen ebenso potentialbestimmend wirken wie die Kupfer-Ionen aus dem $Cu(CN)_4'''$-Komplex.

Soweit die auf die Fällung folgenden Operationen des Waschens und Trocknens der Niederschläge nicht störend wirken, müssen auch die erreichten Genauigkeiten berücksichtigt werden. Hier zeigen Bi/Zn, Sb/Zn und Zn/Mg unbefriedigende Werte, und diese müssen sich auf die Arbeitswerte mindernd auswirken. Dies gilt insbesondere für das Zink, dessen Konstante nur wenig größer ist und dessen Coulombwert (I_7) nur wenig kleiner ist als der des Kupfers. Hier aber verringert der geringe Potentialabfall den Arbeitswert. Wenn sich also bei einem Verfahren die Arbeitswerte stark vermindern, so kommt darin bei gleichen oder nur wenig verschiedenen Konstanten eine Unvollständigkeit der Fällung zum Ausdruck, wie das bei der Bildung des Produktes zweier analytisch so wichtiger Größen, nämlich der Auswaage und des Konzentrationsgefälles, nicht anders zu erwarten ist.

Bei den *Leistungswerten* ist das Bild nahezu das gleiche, auch hier sind die Werte der drei ungenauen unteren Verfahren sehr viel kleiner als die der übrigen. Der ausschlaggebende Faktor ist die Dauer (I_3). Ließen sich bei den Paaren Bi/Zn und Sb/Zn auch etwa 0,2 g festhaftend fällen, so würden die Dauerwerte wohl die des Zinks erreichen. Da aber die Arbeitswerte klein sind, so sind es auch die der Leistung. Nur Pb/Mg zeigt einen dem Ni/Mg bzw. Co/Mg nahen Wert. Das Fällungspaar Sn/Zn bedarf, wie das Zn/Mg-Paar einer besonders langen Dauer. Bei Ni und Co wirkt sich die bekannte Erscheinung der chemischen Polarisation aus. Man muß sich aber stets vor Augen halten, daß bei langer Fällungsdauer die Entscheidung über das Ende der Fällung meist schwierig ist. Man bricht eine solche Fällung erst dann ab, wenn sich das Ausbleiben der Prüf- und Nachweisreaktion lange hinzieht und man den Eindruck gewonnen hat, daß ein Fortsetzen der Fällung keinen Erfolg mehr hat. Man ist dann zumeist geneigt, in weiteren Versuchen mit kleineren Mengen zu beginnen und kommt dann zu Fällungsvorschriften, wie sie oben für Wismut und Antimon gegeben wurden. Die zeitlich besten Methoden sind diejenigen, bei denen das Ende präzise erreicht und auch erkannt werden kann, wie beim Kupfer. Ist das nicht der Fall, so bekommt man Stromdichte-Potentialkurven wie die des Zinks. Eine lange Dauer aber setzt die Leistung stets herab.

Das führt unmittelbar zur Diskussion der *Widerstandswerte*. Aus der Formel für dieselben folgt zunächst, daß ihre Größe im wesentlichen bedingt istvon der Dauer und nur in besonderen Fällen von dem Spannungsabfall und den aufgewandten Coulombs. Während nämlich diese beiden Größen im Normalfall während eines Fällungsvorganges im gleichen Sinne wachsen, ändert sich ihr Verhältnis nur unwesentlich, so daß der Zeitfaktor ausschlaggebend wirkt. In den Grenzfällen dagegen ändert sich dies Verhältnis, so daß wie im Falle der Wismut- und dem der Zinkfällung trotz der Unterschiede der aufgewandten Anzahl Coulombs und der benötigten Zeit ungefähr gleiche Widerstandswerte resultieren. Diese in II_5 angegebenen Werte zeigen den umgekehrten Gang wie die vorher besprochenen. In der Reihenfolge der Versuche, die mit dem elektropositiven Kupfer[1] beginnen und beim elektronegativen Zink enden, wachsen bekanntlich die Schwierigkeiten der Fällung auch bei Anwendung von äußerem Strom. Es sind dies im wesentlichen die Momente der irreversiblen Polarisation, so bei Nickel und Kobalt, wie auch bei Blei bei der Fällung aus dem essigsauren Elektrolyt. Auch die gleichzeitige Entladung des Wasserstoff-Ions wirkt sich störend aus, beim Wismut macht sie sich besonders störend bemerkbar und zwingt auch bei der Fällung mit äußerem Strom zur Potentialbegrenzung, bei Antimon besteht die Gefahr von Verlusten durch Bildung von Antimonwasserstoff.

Die Schwierigkeiten der Kristallkeimbildung und des Kristallwachstums treten hinzu und wirken sich verzögernd aus, sie setzen die Leistung herunter und erhöhen den Widerstandswert. Wenn sich hier auch keine eigentliche Polarisation im Sinne einer Überspannung ausbildet, so ist der Effekt doch der einer Verzögerung des gesteckten Zieles, es darf das die Diffusion begünstigende Moment der Bewegung des Elektrolyten nicht oder doch nur beschränkt angewandt werden. Man darf also nicht alle Faktoren in ihren maximalen Beträgen einsetzen, sie müssen vielmehr aufeinander abgestimmt sein. Man wird so eine optimale Arbeit und Leistung und einen optimalen Widerstand erreichen. In der letzten Reihe der Tabelle II sind die verzögernden Momente noch einmal zusammengestellt.

Zusammenfassung.

In einer Reihe von Versuchen zur Bestimmung verschiedener Metalle auf innerelektroanalytischem Wege wird gezeigt, wie sich unter Annahme der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes die kathodischen Vorgänge

[1] Die Kupferfällung zeigt hier den kleinsten bisher gemessenen Widerstandswert (vgl. 1. S. 25 und 2. S. 390).

zur Bewertung des Fällungsverfahrens verwenden lassen. Es lassen sich Arbeits-, Leistungs-, und Widerstandsgrößen berechnen, von denen namentlich die letzteren einen Einblick in die verzögernden Momente geben, die einer vollständigen, schnellen und festhaftenden Niederschlagung dieser Metalle entgegenstehen.

Prof. Dr. A. SCHLEICHER, (22c) Aachen,
Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Allgemeine Grundlagen für die Einstellung und Korrektur maßanalytischer oder anderer Lösungen auf genau bestimmten Gehalt.

Von
PAUL FUCHS.

(Eingegangen am 13. April 1946.)

A. Einleitende Betrachtungen.

Mit der Methodik der Einstellung von Lösungen angenähert richtigen Gehaltes auf eine genau im voraus festgelegte Konzentration hat man sich bisher nicht in dem Maße beschäftigt, wie es diesem für die chemische Arbeit vielfach grundlegenden Tätigkeitsgebiet zukommt. Vor einiger Zeit wurde ein Präzisionsverfahren für die *Herstellung beliebig großer* Mengen von maßanalytischen und sonstigen Lösungen vorausbestimmten Gehaltes beschrieben [1], dessen besonderer Vorteil darin besteht, daß man das Volumen der herzustellenden Lösung nicht zu kennen braucht, wie es bei der bisher üblichen Arbeitsweise notwendig war, sondern daß man für die in Frage kommenden Berechnungen vom einfacher und sicherer festzustellenden *Gewicht des zu lösenden wirksamen Stoffes* ausgeht.

Oft handelt es sich in der Praxis aber umgekehrt lediglich um die endgültige *genaue Einstellung* kleinerer abgemessener Teilmengen von Lösungen aus einem in nur angenähert richtiger Konzentration gehaltenen größeren Vorrat, oder um die *Korrektur* von Lösungen, die mit der Zeit ihren ursprünglichen, bestimmten Wirkungswert geändert haben.

Trotz der Wichtigkeit dieser Fälle für die chemische Praxis finden sich dafür im Schrifttum jedoch auffallenderweise keinerlei grundsätz-

[1] FUCHS, P.: Die Chemie **57**, 156 (1944); D.R.P.-Anm.

liche, arbeitserleichternde Anweisungen. Im folgenden werden daher diese fehlenden allgemeinen Grundlagen zur Vervollkommnung der herkömmlichen Arbeitsweise entwickelt. Es ergeben sich *allgemeingültige*, alle praktisch vorkommenden Fälle umfassende, sehr handliche Berechnungsformeln für die in Frage stehenden stofflichen Korrekturmengen an Lösungsmittel oder wirksamem Reagens.

B. Die formelmäßige Berechnung der Korrektur-Zusätze.

Zur Einstellung einer gegebenen Rohlösung auf eine bestimmte Normalität ist die Kenntnis von drei Berechnungsgrößen erforderlich:

1. der *wahren* Konzentration der einzustellenden Lösung, die durch Titration einer geeigneten Urtitersubstanz mit dieser oder durch Vergleich der Rohlösung mit einer genau bekannten Maßlösung ermittelt wird,
2. des Gehaltes der *gewünschten* Lösung,
3. des *Volumens* der einzustellenden Lösungsmenge, das mit Hilfe geeichter oder auf andere Weise geprüfter Meßgeräte genau festgestellt werden muß und mit V (ml) bezeichnet sei.

Die Konzentrationen brauchen für die Berechnung der Korrekturzusätze nicht in absoluten Stoffmengen (z. B. Gramm/Liter) angegeben zu werden, sondern werden zweckmäßigerweise und dem Wesen der Maßanalyse entsprechend in chemischem Maße (mval oder Bruchteilen davon als Einheiten) ausgedrückt; am einfachsten aber rechnet man wie nachstehend unmittelbar mit den der Konzentration reziproken *Titrationsvolumina*.

Die für die eingewogene Menge Urtitersubstanz theoretisch zu verbrauchende bzw. der für ein abgemessenes Volumen Rohlösung verbrauchten Menge Vergleichslösung theoretisch entsprechende Anzahl Milliliter der *gewünschten* Lösung sei N_1; an *Rohlösung* bei der Urtitration in Wirklichkeit verbraucht (bzw. für ihre Titration mit der Vergleichslösung abgemessen) seien N_2 ml. Bezeichnet man noch mit V_1 das der gewünschten Normalität theoretisch entsprechende Volumen der einzustellenden Lösungsmenge, so gilt die Proportion $\frac{V_1}{V} = \frac{N_1}{N_2}$, aus welcher folgt $V_1 = \frac{N_1}{N_2} V$ ml. Das Volumen V_1 der gewünschten und das wirkliche Volumen V der Rohlösung unterscheiden sich um den Betrag $v = \frac{N_1}{N_2} V - V$, oder nach kurzer Umformung um

$$v = \frac{N_1 - N_2}{N_2} V \text{ ml.} \qquad (1)$$

Gleichung (1) ist die *Grundgleichung*, von der ausgehend sich alle für die Einstellung von Lösungen auf einen gewünschten Gehalt nötigen Berechnungsformeln herleiten lassen.

1. Fall: Die Rohlösung ist stärker als die gewünschte. In diesem Falle ist $N_1 > N_2$ und Formel (1) gibt mit dem Wert v unmittelbar die zur notwendigen Verdünnung der Rohlösung noch *hinzuzufügende Menge Lösungsmittel* an.

2. Fall: Die Rohlösung hat zufällig die gewünschte Stärke. Da hier $N_1 = N_2$ ist, wird $v =$ Null, wie es zu fordern ist.

3. Fall: Die Rohlösung ist schwächer als die gewünschte. Für diesen Fall ist $N_1 < N_2$, so daß v *negative* Werte annimmt. Das bedeutet aber praktisch nichts anderes, als daß hier das Lösungsmittelvolumen v der Rohlösung nicht hinzuzufügen, sondern bereits als *Überschuß* darin vorhanden ist. Demgemäß besteht die Korrektur der Lösung hier darin, daß man ihr die dem überschüssigen Lösungsmittelvolumen $-v = \frac{N_2 - N_1}{N_2} V$ entsprechende kleine Mengen *Reagens* hinzufügt. Hierbei sind nun zwei Möglichkeiten zu unterscheiden:

I. Durch den Reagenszusatz tritt keine Volumänderung der Rohlösung ein.

Zur Berechnung des Reagenszusatzes bezeichnen wir mit a die in 100 ml der *gewünschten* Lösung enthaltene Menge *reiner* Titersubstanz. Es gilt dann für die zuzufügende Substanzmenge z die Beziehung

$$z : -v = a : 100.$$

Es folgt $z = -v \frac{a}{100}$ und nach Einsetzen des Wertes für $-v$

$$z = \frac{N_2 - N_1}{N_2} V \frac{a}{100} \text{ Gramm.}$$

Ist nun die Titersubstanz nicht, wie bisher angenommen, 100 %ig, sondern P %ig, so ist noch mit $\frac{100}{P}$ zu multiplizieren und man erhält als endgültigen Wert für den Reagenszusatz

$$z = \frac{N_2 - N_1}{N_2} V \frac{a}{P} \text{ Gramm.} \qquad (2)$$

Für die meisten praktischen Zwecke dürfte die angenäherte Kenntnis des Wertes von P ausreichen. Solange P in der Nähe von 100 liegt, was bei festen Reagenzien im allgemeinen zutrifft, und solange es sich wie wohl stets nur um relativ kleine Werte von z handelt, tritt durch den Reagenszusatz keine Volumänderung der Gesamtlösung ein. Dies ist die natürliche Voraussetzung für die Gültigkeit der Formel (2).

II. Durch den Reagenszusatz wird das Volumen der Rohlösung vergrößert.

Liegt die zuzufügende Substanz dagegen selbst in Form einer (konzentrierten) Lösung vor, beispielsweise als konzentrierte Salzsäure, konzentrierte Natronlauge usw., so würde das Volumen der Rohlösung

durch den Zusatz z um dessen Eigenvolumen vergrößert werden. Bei der Dichte ϱ der Zusatzlösung beträgt die fragliche Volumänderung $\frac{z}{\varrho}$ ml. Für diese ist daher der nach Formel (2) berechneten Substanzmenge z noch eine weitere kleine Korrekturmenge y hinzuzufügen.

Unter Benutzung der obigen Bezeichnungsweise gilt die Proportion

$$y : \frac{z}{\varrho} = a : 100, \text{ woraus folgt } y = \frac{z}{\varrho} \frac{a}{100}.$$

Enthält die Zusatzlösung $P\,\%$ an wirksamem Stoff, so ist wieder mit $\frac{100}{P}$ zu multiplizieren und es ergibt sich

$$y = \frac{z}{\varrho} \frac{a}{P} = z \frac{a}{\varrho P} \text{ Gramm.}$$

Die so berechnete Korrekturmenge für z besitzt nun aber selbst noch ein kleines nicht zu vernachlässigendes Volumen, so daß hierfür wiederum die entsprechende Korrekturmenge Substanzlösung (y') notwendig ist, die sich analog aus y berechnet zu

$$y' = \frac{y}{\varrho} \frac{a}{P} = \frac{\frac{z}{\varrho} \frac{a}{P}}{\varrho} \frac{a}{P} = z \left(\frac{a}{\varrho P}\right)^2 \text{ Gramm.}$$

Weitere Glieder der Reihe brauchen (bei konzentrierten Substanzlösungen, wie vorausgesetzt) nicht berechnet zu werden. Man erhält somit für die korrigierte, der einzustellenden Rohlösung hinzuzufügende Titersubstanzmenge (konzentrierte Lösung) insgesamt

$$\begin{aligned} Z &= z + z \frac{a}{\varrho P} + z \left(\frac{a}{\varrho P}\right)^2 \\ &= z \left[1 + \frac{a}{\varrho P} + \left(\frac{a}{\varrho P}\right)^2\right] \text{ Gramm} \end{aligned}$$

und schließlich durch Einsetzen des Wertes von z aus Formel (2)

$$Z = \frac{N_2 - N_1}{N_2} V \frac{a}{P} \left[1 + \frac{a}{\varrho P} + \left(\frac{a}{\varrho P}\right)^2\right] \text{ Gramm.} \qquad (3)$$

Auch für die Dichte ϱ wird in den meisten praktischen Fällen ein Näherungswert genügen.

Durch die Berechnungsformeln (1) bis (3) ist nunmehr die Einstellung von Titrier- und sonstigen Lösungen auf genau bestimmten Gehalt auf exakte *allgemeingültige* Grundlagen gestellt worden. Sonderüberlegungen, wie sie im Schrifttum anzutreffen sind [1], werden dadurch entbehrlich. Die Formeln (2) und (3) machen ferner unabhängig von der bisherigen Übung, möglichst immer von Rohlösungen auszugehen, die *stärker* als die gewünschte sind. Mit ihrer Hilfe ist gegenüber früheren Arbeitsweisen die Korrektur auch solcher Lösungen sehr einfach und bequem geworden, die z. B. in längerer Aufbewahrungszeit ihren Gehalt *ver-*

[1] Vgl. z. B. Classen, A.: Theorie und Praxis der Maßanalyse. S. 124 (1912), und andere bekannte Werke.

mindert haben (oder bei frischer Herstellung zu schwach ausgefallen sind). Es ist jetzt eine einfache und bei Bedarf jederzeit leicht zu wiederholende Arbeit, aus einem größeren Vorrat handliche kleinere Mengen, etwa 1—5 Liter, mittels genauer Meßgefäße abzumessen und nach den mitgeteilten Formeln zu korrigieren. Während es für die Formeln (1) und (2) keiner weiteren Erläuterung bedarf, erscheint es zweckmäßig, die Anwendung der Formel (3) an einem Ausführungsbeispiel zu veranschaulichen.

Eine etwas zu schwache halbnormale Salzsäure sollte durch Zusatz von 24,9%-iger Salzsäure ($\varrho = 1{,}125$) genau halbnormal gemacht werden. Zur Titration von 1,0035 g Na_2CO_3 wurden 39,60 ml ($= N_2$) anstatt der theoretischen Menge von 37,87 ml ($= N_1$) verbraucht. Für 5000 ml der Säure, die in einem geeichten Meßkolben abgemessen wurden, berechnete sich daher (da $a = 1{,}8235$ g HCl ist) die nötige Zusatzmenge an konzentrierter Säure nach Formel (3) zu

$$Z = \frac{39{,}60 - 37{,}87}{39{,}60} \cdot 5000 \, \frac{1{,}8235}{24{,}9} \cdot (1 + 0{,}065115 + 0{,}00424)$$
$$= 0{,}04369 \cdot 5000 \cdot 0{,}07325 \cdot 1{,}06936 = \mathbf{17{,}11} \text{ g.}$$

Nach Hinzufügen dieser Menge ergab eine Kontrolltitration von 1,0719 g Na_2CO_3 einen Verbrauch von 40,45 ml der korrigierten Lösung; der theoretische Titrationswert beträgt 40,45 ml.

Das Überspülen der im Einwägegefäß haftenbleibenden Reste der Korrekturmenge Z darf natürlich nicht mit reinem Lösungsmittel, sondern nur mit der einzustellenden Rohlösung selbst geschehen. Dies gilt nötigenfalls auch für feste Substanzen. Bei Flüssigkeiten könnte man an Stelle der Gewichtsmenge Z Gramm auch das entsprechende Volumen $\frac{Z}{\varrho}$ ml zufügen.

Genau so wie für streng „systematische" Lösungen lassen sich die mitgeteilten Berechnungsformeln auch für die Herstellung von Lösungen beliebig anders definierten Gehaltes anwenden. Man hat dann für die Berechnung des theoretischen Titrationsvolumens N_1 an Stelle der betreffenden Millivalentgewichte (bzw. deren Bruchteile) nur die *besonderen Titer* der gewünschten Lösung für die in Frage kommenden Substanzen zu verwenden, wie hier nicht näher ausgeführt zu werden braucht [„Titer" = die 1 ml der betreffenden Lösung entsprechende, also in ihm enthaltene oder von ihm angezeigte Gewichtsmenge (Gramm) einer Substanz].

C. Methodische Hinweise.

Das hier zunächst für die endgültige Einstellung gegebener Rohlösungen beschriebene Verfahren eignet sich, wie aus den vorstehenden Ausführungen hervorgeht, ohne weiteres auch für die eigentliche *Herstellung* kleinerer, *leicht abmeßbarer* Lösungsmengen vorausbestimmten Gehaltes aus reinem Lösungsmittel und wirksamem Stoff.

Für quantitativ weitergehende Ansprüche in Technik oder Kontrollstationen und ähnlichen Stellen mit hohem Verbrauch, wo *große* Mengen

derartiger Lösungen herzustellen sind und infolgedessen die Volummessung nicht mehr mit genügender Genauigkeit ausführbar ist, gab es bis vor kurzem keine exakt-wissenschaftliche Arbeitsmöglichkeit, vielmehr mußte man sich empirisch durch wiederholte Kontrolltitrationen und angenäherte Korrekturen allmählich an den gewünschten Wirkungswert der Lösungen herantasten. In derartigen Fällen führt das eingangs erwähnte Präzisionsverfahren [1], das der Kenntnis des Volumens der herzustellenden Lösungen nicht bedarf, in neuartiger Weise bequem zum Ziele.

Dr. Paul Fuchs, (10b) Böhlitz-Ehrenberg, August-Bebelstr. 18.

Theoretische und praktische Kunstgriffe in der Calorimetrie.

Von
Paul Fuchs.

(Eingegangen am 13. April 1946.)

I. Zielsetzung.

Die kürzlich von W. A. Roth mitgeteilten „Erfahrungen mit der calorimetrischen Bombe" [2] geben die Anregung, auf weitere in der calorimetrischen Praxis bewährte Kunstgriffe aufmerksam zu machen. Im folgenden sollen außer allgemein methodisch fördernden auch grundsätzliche Hinweise für die Calorimetrie von *N- und S-haltigen Naturstoffen* (insbesondere Nahrungs- und Futtermitteln) sowie für die *quantitative calorimetrische Bestimmung des S-Gehaltes* derartigen Materials gegeben werden.

II. Die titrimetrische Bestimmung der Korrekturen für HNO_3- und H_2SO_4-Bildung.

Bei der Titration der Verbrennungssäuren HNO_3 und H_2SO_4 arbeitet man üblicherweise mit 0,1 n Maßlösungen (Baritlauge, Sodalösung und Salzsäure) nach einem Verfahren, das zwar Aufnahme in die Normblätter DIN DVM 3716 und 3721 gefunden hat, das vom Standpunkte der „rationellen Analyse" [3] aus gesehen aber doch in verschiedener Hin-

[1] Fuchs, P., Die Chemie **57**, 156 (1944); D.R.P.-Anm.
[2] Chem. Techn. **15**, 63 (1942).
[3] Schleicher, A.: Chemiker-Ztg. **65**, 225 (1941).

sicht noch der Vervollkommnung fähig ist. Den gebräuchlichen Rechnungen liegen ferner veraltete Zahlen zugrunde und schließlich läßt sich für *Präzisions*messungen die Methode selbst noch genauer gestalten.

Üblicherweise wird (ohne hier auf Einzelheiten einzugehen) im Bombenwasser zunächst die Summe $HNO_3 + H_2SO_4$ mit 0,1 n $Ba(OH)_2$-Lösung titriert ($= a$ ml), darauf werden 20 ml, d. h. überschüssige 0,1 n Na_2CO_3-Lösung zur Fällung des entstandenen Bariumnitrats zugegeben, der Sodaüberschuß wird mit 0,1 n HCl zurücktitriert ($= r$ ml) und dann die *Berechnung* der Korrekturen wie folgt ausgeführt:

1. $20 - r = c$ ml 0,1 n HNO_3,
2. $c \cdot 1{,}43 =$ Korrektur für HNO_3-Bildung (cal),
3. $a - c = b$ ml 0,1 n H_2SO_4,
4. $b \cdot 3{,}60 =$ Korrektur für H_2SO_4-Bildung (cal).

(Der theoretische Faktor 1,43 ist im Normblatt DIN DVM 3716 willkürlich in 1,5 abgeändert worden, offenbar um die Rechnung etwas zu erleichtern.)

Zu einer Vervollkommnung dieser Methodik gelangt man nun, wenn man mit Titrierlösungen von bestimmter anderer, dem vorliegenden Zweck *systematisch angepaßter* Normalität arbeitet, derart, daß 1 ml Titrierlösung dem Korrekturbetrag von 1 cal entspricht.

1. Die Korrektur wegen HNO_3*-Bildung.*

a) bei Abwesenheit von H_2SO_4.

Die entsprechenden, bisher mit Hilfe absoluter Stoffmengen umständlich und mit veralteten Zahlen durchgeführten Berechnungen [1] geschehen, wie an Hand der zunächst notwendigen Neuberechnungen gezeigt werden soll, weit praktischer durch Anwendung der *chemischen Wertrechnung* [2].

Nach G. BECKER und W. A. ROTH [3] beträgt die Bildungswärme wasserverdünnter Salpetersäure aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser bei konstantem Druck je Molekül 14,84 kcal, woraus für die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe bei konstantem *Volumen* unter Berücksichtigung der thermochemischen Reaktionsgleichung

$$0{,}5\,(N_2) + 1{,}25\,(O_2) + 0{,}5\,H_2O + \text{aq.} = HNO_3\,\text{aq.} + 14{,}84\,\text{kcal}$$

13,82 kcal folgen. Die weitere, chemisch-wertmäßige Rechnung lautet nun:

1 Mol. HNO_3 = 1 Val* HNO_3 = 1 n Na_2CO_3-Lösung = 13,82 kcal.
1 ml n Na_2CO_3-Lösung = 13,82 cal,
1 ml n/13,82 Na_2CO_3-Lösung = 1 cal.

Damit 1 ml Sodalösung den Korrekturbetrag von 1 cal anzeigt, muß sie also n/13,82 sein, d. h. im Liter 53,00/13,82 = **3,835** g Na_2CO_3 ent-

[1] Vgl. beispielsweise u. a. KÖNIG, J.: Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel, Bd. III, Teil 1, S. 87 (1910).

[2] FUCHS, P.: Chem.-Ztg. **67**, 136 u. 254 (1943).

[3] Z. f. Elektrochem. **40**, 843 (1934).

* 1 Val = 1 g-Äquivalent.

halten. Der bisher gebräuchliche veraltete, im Schrifttum aber noch vorherrschende Sodawert von 3,706 g/l (LANGBEIN [1]) ist daher, ebenso wie etwaige sonstige anderslautende (vgl. z. B. [2], durch den ebenso einfach und klar valentmäßig abgeleiteten Wert 3,835 g Na_2CO_3/l zu ersetzen. — Mit der n/13,82 Sodalösung kann man also, wenn keine anderen Verbrennungssäuren als HNO_3 in Frage kommen, die derselben entsprechende Korrektur durch direkte Titration (Methylorange oder Kongorot als Indikator) *unmittelbar* in cal finden.

b) bei Gegenwart von H_2SO_4.

Um diesen Vorteil auch bei *Gegenwart von* H_2SO_4 zu wahren, muß man den beiden anderen Titrierlösungen gleichfalls die Konzentration n/13,82 geben, da sonst durch die notwendig werdenden umständlichen Umrechnungen der verbrauchten Titriervolumina ineinander das Gegenteil erreicht wird; Beispiele bei H. LANGBEIN [3] und J. KÖNIG [4]. — Die vereinfachende Anwendung der Maßlösungen gleicher Normalität geschieht in folgender Weise: Zur völligen Ausfällung des nach der Titration mit Baritlauge als $Ba(NO_3)_2$ in Lösung befindlichen Bariums ist ein Überschuß an Na_2CO_3 nötig. Ist nun außer Salpetersäure auch Schwefelsäure zugegen, so ist ein Sodaüberschuß stets von selbst vorhanden, wenn man *gerade genau soviel* Na_2CO_3*-Lösung zusetzt wie Baritlauge verbraucht wurde*. Bei dieser Arbeitsweise entspricht der mit Salzsäure zurücktitrierbare Na_2CO_3-Überschuß, wie eine einfache Überlegung zeigt, *unmittelbar der vorhanden gewesenen* H_2SO_4. Wurden also a ml Baritlauge für Salpetersäure + Schwefelsäure verbraucht und nach Zusatz von a ml Na_2CO_3-Lösung b ml HCl (auf die Gesamtmenge bezogen, vgl. Abschnitt III) zurücktitriert, so lagen b ml H_2SO_4 und infolgedessen an HNO_3 $(a - b)$ ml der betreffenden Normalität vor. Sind alle drei Lösungen n/13,82, so beträgt die Korrektur für die HNO_3-Bildung einfach $(a - b)$ cal.

2. *Die Korrektur wegen* H_2SO_4*-Bildung.*

Die Korrektur für die H_2SO_4-Bildung ergibt sich zu $b \cdot f$ cal, worin f ein Faktor ist, der sich wie folgt berechnet:

Bei der calorimetrischen Verbrennung in der Bombe entsteht aus dem Schwefel der Untersuchungssubstanz wasserverdünnte H_2SO_4, deren Bildungswärme bei konstantem Druck nach W. A. ROTH [5]

---

[1] Vgl. POST: Chemisch-Technische Analyse, Bd. I, S. 39 (1908).

[2] Chem. Techn. **15**, 63 (1942).

[3] Z. angew. Chem. **13**, 1260 (1900).

[4] Vgl. beispielsweise u. a. KÖNIG, J.: Chemie d. menschl. Nahrungs- und Genußmittel, Bd. III, Teil 1, S. 87 (1910).

[5] Thermochemie, S. 84 (1932).

145,8 kcal/g-Atom S beträgt, woraus unter Berücksichtigung der thermochemischen Reaktionsgleichung

$$S + 1{,}5\,(O_2) + H_2O + aq. = H_2SO_4aq. + 145{,}8\,kcal$$

für die Verbrennung in der Bombe (d. h. bei konstantem Volumen) 144,9 kcal/g-Atom S folgen. Verbrennt der Schwefel jedoch unter gewöhnlichen Bedingungen, z. B. auf dem Feuerungsrost, so geht die Oxydation nur bis zum gasförmigen Schwefeldioxyd nach der Gleichung

$$S + (O_2) = (SO_2) + 70{,}9\,kcal\ [1].$$

Als Korrektur für die H_2SO_4-Bildung bei der *Heizwert*bestimmung mit der calorimetrischen Bombe kommt also die *Differenz* 144,9 — 70,9 = 74,0 kcal/g-Atom S in Frage. Die weitere, wiederum viel einfachere und praktischere chemisch-wertmäßige Überlegung lautet demnach:

Korrektur für

$$1\ g\text{-Atom S} = 2\ Val\ S = 2\ Val\ H_2SO_4 = 74000\ cal,$$
$$1\ Val\ H_2SO_4 = 1\ l\ n\ Ba(OH)_2\text{-Lösung} = 37000\ cal,$$
$$1\ ml\ n/13{,}82\ Ba(OH)_2\text{-Lösung} = \frac{37000}{1000 \cdot 13{,}82} = 2{,}677\ cal,$$

d. h. die für H_2SO_4 verbrauchten ml n/13,82 $Ba(OH)_2$-Lösung sind mit dem Faktor $f = 2{,}677$ oder rund **2,7** zu multiplizieren, um den entsprechenden Korrekturbetrag in cal zu erhalten. — Über das Vorgehen bei der Bestimmung *physiologischer* Verbrennungswärmen vgl. Abschnitt V.

III. Ausführung der Titrationen; Berechnung der Korrekturen.

Nach erfolgter Verbrennung wird der Bombeninhalt mit möglichst wenig Wasser auf ein Filter gespült und nachgewaschen, so daß das Filtrat + Waschwasser etwa 50—60 ml beträgt. Man kocht zur Entfernung des gelösten Kohlendioxyds kurze Zeit unter Ersatz des verdampfenden Wassers und titriert die heiße Lösung sofort mit n/13,82 Baritlösung und Phenolphthalein (= a ml). Zu der noch heißen Flüssigkeit gibt man umgehend aus einer Bürette die der verbrauchten Menge Baritlauge gleiche Anzahl ml n/13,82 Na_2CO_3-Lösung, rührt gut durch und führt, ohne nochmals aufzukochen, verlustlos in ein 125 ml-Meßkölbchen über. Durch das Rühren und die Anwendung des geringen Volumens wird die Abscheidung des Bariumcarbonats befördert. Nach Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und durch ein Filter von etwa 9 cm Durchmesser filtriert. Die ersten 10—15 ml des Filtrates verwirft man, um Fehler durch die Adsorption von Na_2CO_3 am Filterpapier auszuschalten, vom weiteren Filtrat werden 100 ml in eine weiße Porzellanschale gegeben und unter Rühren mit n/13,82 HCl und Methylorange bis zum gerade erkennbaren Farbumschlag titriert, der sich auf dem weißen Untergrund der Schale besonders gut feststellen läßt (= b' ml). $1{,}25 \cdot b' = b$ ml n/13,82 Titrierlösung entsprechen dann der vorhandenen H_2SO_4, für welche $2{,}7 \cdot b$ cal als Korrektur von der gefundenen Verbrennungswärme abzuziehen sind. Die Differenz $(a - b)$ gibt die Menge der HNO_3 und gleichzeitig ohne weiteres auch die hierfür abzuziehende Korrektur in Kalorien (cal) an. Wenn es von vornherein feststeht, daß verbrennlicher Schwefel in der Untersuchungssubstanz nicht vorhanden und somit H_2SO_4-Bildung nicht zu erwarten ist, ist nur die Titration mit Baritlösung oder mit Sodalösung (n. Abschnitt II, 1a) auszuführen.

IV. Steigerung der Genauigkeit der Titration; Anwendung auf die calorimetrische S-Bestimmung.

Die Genauigkeit der maßanalytischen HNO_3-H_2SO_4-Bestimmung mittels Baritlauge usw. wird etwas beeinträchtigt durch Adsorptionsvorgänge zwischen $BaSO_4$ und $BaCO_3$ als Adsorbentien einerseits sowie Na_2CO_3 andererseits. An einer Reihe von Modellversuchen wurde festgestellt, daß im Durchschnitt 0,25 l/13,82 mval Na_2CO_3 adsorbiert und daher bei der Rücktitration des Na_2CO_3-Überschusses nicht wiedergefunden werden. Um diesen Betrag (= 0,25 ml n/13,82-Lösung) fällt also die H_2SO_4-Menge zu niedrig, die HNO_3-Menge infolgedessen zu hoch aus.

Beispiele nach dem hier vereinfachten und dem genormten Untersuchungsverfahren:

a) nach der vereinfachten Methode
cm³ n/13,82-Lösungen

gegeben		*gefunden*	
		$Ba(OH)_2$ 25,00	$= a$
		Na_2CO_3 25,00	
H_2SO_4	20,00	HCl	$19{,}75 = b = H_2SO_4$
HNO_3	5,00		$5{,}25 = (a - b) = HNO_3$

b) nach der genormten Methode
cm³ n/10-Lösungen

gegeben		*gefunden*	
		$Ba(OH)_2$	$15{,}85 = a$
		Na_2CO_3	20,00
		HCl	$14{,}78 = r$
HNO_3	5,00	$20 - r$	$5{,}22 = c = HNO_3$
H_2SO_4	10,84	$a - c$	$10{,}63 = b = H_2SO_4$

Aus den Zahlen unter a) geht die größere Übersichtlichkeit der vereinfachten Methode gegenüber der genormten hervor.

Für gewöhnliche Heizwertbestimmungen ist die in der Adsorption liegende Ungenauigkeit zu vernachlässigen. Ihre Berücksichtigung in der weiter unten zu beschreibenden Weise kann jedoch für Messungen besonderer Genauigkeit notwendig werden; so beispielsweise, wenn die Verbrennung in der Bombe, entweder in Verbindung mit einer Wärmemessung oder auch unabhängig von dieser, zur genauen *quantitativen Bestimmung des verbrennlichen Schwefels* der Untersuchungssubstanz benutzt werden soll, zu welcher sie einen sehr bequemen und an sich zuverlässigen Weg darstellt. H. Langbein [1] teilt ein Beispiel mit, in dem bei der calometrischen Verbrennung von 0,2237 g Saccharin 17,34 % S an Stelle des theoretischen Wertes 17,51 % gefunden wurden. Die Abweichung von relativ 1 % liegt in der soeben angegebenen Rich-

[1] Z. angew. Chem. **13**, 1261 (1900).

tung und Größenordnung. Unter Berücksichtigung der festgestellten Adsorptionswirkung würden sich aus den LANGBEINschen Zahlen 17,47% S berechnen, ein Wert, der dem theoretischen schon recht nahe kommt. Die Verbesserung beträgt relativ $\sim 0{,}75\%$, liegt also außerhalb der Fehlergrenzen einer S-Bestimmung. Noch größer ist der relative Einfluß natürlich bei sehr geringen S-Gehalten des Untersuchungsmaterials, wie z. B. von Nahrungs- oder Futtermitteln, wo S-Gehalte unter 1% in Frage kommen. Die *calorimetrische* S-Bestimmung in organischen Naturstoffen hat vor Veraschungsmethoden den Vorzug der größeren Genauigkeit und Schnelligkeit voraus. Es ist bekannt, daß die viel angewandte Methode der S-Bestimmung nach ESCHKA (unter Veraschung mit Zusatz von $Na_2CO_3 + MgO$) für organisch gebundenen S versagen kann [1]; auch Veraschung unter Verwendung von anderen alkalisierenden Zusätzen gibt hier häufig zu niedrige Werte, z. B. bei pflanzlichem Material. So wurden folgende Verhältnisse festgestellt:

% organisch gebundener S in der lufttrockenen Substanz

	n. Eschka	mit Mg-acetat-Zusatz	calorimetrisch
Weißkohl	—	0,521	0,717
Heu Nr. 1	0,133*	0,138	0,173
Heu Nr. 2	0,179*	0,141	0,206

Nur die Zahlen der letzten Spalte können Anspruch auf Zuverlässigkeit erheben, da bei der Verbrennung in der Bombe S-Verluste durch Verflüchtigung ausgeschlossen sind. – In Fällen, in denen die Berücksichtigung der Na_2CO_3-Adsorption nötig wird, hat man demnach so zu verfahren, daß man bei einem Titrationswert von a ml n/13,82-$Ba(OH)_2$-Lösung nicht a ml Na_2CO_3-Lösung zugibt, sondern $(a + 0{,}25)$ ml; dann entspricht der zurücktitrierbare Na_2CO_3-Überschuß *genau* der vorhanden gewesenen H_2SO_4. Im Interesse der Einheitlichkeit und Eindeutigkeit dürfte es sich empfehlen, *allgemein* so zu verfahren. – Soll die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe lediglich der Bestimmung des verbrennlichen S dienen, so hat man dazu nicht den üblichen Sauerstoffdruck von 20—25 Atmosphären nötig, sondern kommt mit etwa der Hälfte davon (10—12 Atmosphären) aus.

Die bequeme Berechnung des prozentualen Gehaltes einer Substanz an verbrennlichem Schwefel erlaubt die folgende handliche Formel. Entsprach die aus der Einwaage g Gramm entstandene H_2SO_4 b ml n/13,82-Titrierlösung, so berechnet sich

[1] Chemiker-Taschenbuch, Teil II, S. 441 (1937).

* Werte von einem zweiten Beobachter.

$$\% \text{ verbrennl. S} = \frac{b \cdot 0{,}116}{g}$$

$$(0{,}116 = \frac{S/2}{13.82 \cdot 1000} \cdot 100).$$

V. Grundsätzliche Hinweise für die Calometrie S- und N-haltiger organischer Naturstoffe, insbesondere von Nahrungs- und Futtermitteln.

1. Bezüglich der Berechnung der Verbrennungswärme von S-haltigen organischen Naturstoffen muß auf den bisher außer Acht gelassenen Umstand aufmerksam gemacht werden, daß hier je nach dem Zweck, dem diese Stoffe dienen, mitunter anders zu verfahren ist als bei gewöhnlichen Heizwertbestimmungen. Für den Fall z. B., daß es sich um den *physiologischen* Verbrennungswert von Nahrungs- oder Futtermitteln handelt, darf für deren S-Gehalt, *im Gegensatz zur bisherigen Übung*, ein korrigierender Abzug von der in der Bombe festgestellten Verbrennungswärme *nicht* erfolgen. Der Schwefel wird nämlich auch unter physiologischen Bedingungen im Körper größtenteils ebenso zu H_2SO_4 oxydiert [1] wie in der calorimetrischen Bombe. Bisher hat man bei der Verbrennung von Nahrungs- und Futtermitteln entweder die gesamte titrierbare Säure als Salpetersäure angesehen und die Verbrennungswärmen entsprechend korrigiert oder, falls man die H_2SO_4-Bildung berücksichtigte [2], den für gewöhnliche Heizwertbestimmungen üblichen Abzug dafür angebracht. Sämtliche derartigen, für physiologische Zwecke bisher berechneten Verbrennungswärmen sind also etwas zu niedrig ausgefallen!

2. Auch über die Rolle des Stickstoffs der Untersuchungssubstanzen bei der calorimetrischen Verbrennung bestehen teilweise noch Unklarheiten. Nach älterer Vorstellung wird der Stickstoff in elementarer Form frei, neuere Angaben besagen, daß zwischen dem Stickstoff des Untersuchungsmaterials und der HNO_3-Bildung kein Zusammenhang besteht [3]. Beide Ansichten können schon aus dem einfachen Grunde nicht zutreffend sein, weil der bei der Verbrennung zunächst freiwerdende Stickstoff zum Teil ebenfalls weiter verbrennen muß, genau wie der dem Bombeninhalt von Anfang an in elementarer Form beigemengte Stickstoff der Luft und des Sauerstoffs. Es ist vielmehr zu erwarten, daß der Umfang der HNO_3-Bildung (unter sonst ähnlichen Verhältnissen) mit dem Prozentgehalt der verbrennenden Substanz an Stickstoff zunehmen wird. Besondere Untersuchungen, unter anderem

---

[1] Abderhalden, E.: Lehrbuch d. physiolog. Chemie, 9./10. Aufl., S. 151 (1941).

[2] Vgl. z. B. König, J.: a. a. O. S. 89.

[3] Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Bd. II, 1 S. 28 (1932).

an Futtermitteln [1], bestätigten diese Überlegung in vollem Umfange, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Verbrannt. Material	Wiesenheu	Hafer	Erdnussmehl	Blutmehl	fettfreies Rindfleisch *
Stickstoff in der Trockensubstanz	1,89	2,21	9,21	13,91	15,40%
ml n/13,82 HNO_3/1 g Trockensubstanz	3,79	4,52	9,19	13,98	19,06

* Die Zahlen für Rindfleisch sind aus einem Beispiel von J. König [2] für die Calorimetrie von Nahrungsmitteln berechnet.

Wie erwartet, steigt die HNO_3-Bildung mit dem Prozentgehalt des Materials an Stickstoff an. Diese einfachen Verhältnisse können sich jedoch für andersartige Materialien beträchtlich verschieben, beispielsweise für solche mit besonders hohem C-Gehalt; hier werden lokal höhere Temperaturen erreicht und damit die HNO_3-Bildung begünstigt. So betrug die bei der calorimetrischen Verbrennung einer Rohbraunkohle mit nur 0,554% N in der Trockensubstanz entstandene HNO_3-Menge 7,76 1/13,82 mval je Gramm Trockensubstanz. Beim Vergleich von Brennstoffen miteinander, die sich im Gehalt an brennbarer Substanz, insbesondere an Kohlenstoff möglichst ähneln, dürfte sich der obige Zusammenhang zwischen N-Gehalt und HNO_3-Bildung gleichfalls feststellen lassen.

VI. Herstellung der n/13,82-Titrierlösungen.

Ganz kurz soll noch auf die sicherste *Herstellung* der benötigten Titrierlösungen eingegangen werden.

1. n/13,82-*Sodalösung*. Von wasserfreiem, in bekannter Weise hergestellten Natriumcarbonat werden 3,835 g in einen zu etwa $^3/_4$ mit CO_2-freiem Wasser gefüllten Liter-Meßkolben gebracht und zur Vermeidung von Klumpenbildung durch möglichst umgehendes Umschwenken gelöst; darauf wird zur Marke aufgefüllt.

2. n/13,82-*Salzsäure* und n/13,82-*Baritlauge*. Die Herstellung geschieht durch Verdünnen stärkerer, ungefähr n/10-Lösungen. Soll eine Titrierlösung von der nominellen Normalität n_1 und dem Reduktionsfaktor f auf die Normalität n_2 verdünnt werden, so sind von ihr $\frac{n_2}{n_1 \cdot f}\ l$ auf 1 Liter aufzufüllen. Beispiel: Von einer 0,1 n Salzsäure, die den Reduktionsfaktor 0,9891 hat, wären, da $n_1 = 1/10$ und $n_2 = 1/13{,}82$ ist, $\frac{1/13{,}82}{1/10 \cdot 0{,}9891} = 0{,}7315$ Liter auf 1 Liter zu verdünnen.

[1] Fuchs, P.: Z. physiolog. Chem. **276**, 138 (1942). Bei dieser Gelegenheit seien zwei dort stehengebliebene Druckfehler berichtigt. S. 140 muß es heißen $(a + 0{,}25)$ statt $(a - 0{,}4)$ und S. 143 unten 0,00116 statt 0,00123.

[2] Vgl. z. B. König, J.: a. a. O., S. 89.

Man gibt dazu 268,5 m*l* Wasser in einen geeichten Literkolben und füllt mit der annähernd 0,1 n Salzsäure zur Marke auf. $Ba(OH)_2$-Lösung darf nur mit CO_2-freiem Wasser verdünnt werden. Stets müssen so hergestellte Lösungen durch Vergleich mit der hier zugleich als Urlösung dienenden Na_2CO_3-Lösung unter den Bedingungen der Analyse selbst kontrolliert und nötigenfalls korrigiert werden.

Ausgangslösungen von stärkerer Normalität als 1/10 werden zweckmäßig zunächst roh auf n/10 gebracht, worauf ihr Faktor festgestellt und die endgültige Verdünnung auf n/13,82 vorgenommen wird. Auf diese Weise werden die sonst möglichen Verdünnungsfehler auf ein Minimum reduziert.

Dr. Paul Fuchs, (10b) Böhlitz-Ehrenberg, August-Bebel-Straße 18.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Über die maßanalytische Bestimmung des Hydroxylamins.

Von

Wilhelm Prodinger und Gisela Schwieder.

(Eingegangen am 8. Juni 1949.)

Gelegentlich von Studien über die saure Hydrolyse von Acetoxim [1] ergab sich die Notwendigkeit, den Hydroxylamingehalt von Lösungen zu ermitteln, die neben dem Hydroxylammoniumsalz und überschüssiger Schwefelsäure noch Aceton und unter Umständen in geringer Konzentration Ammoniumsalze enthalten.

Dabei traten nun Unstimmigkeiten auf, die vielleicht zum Teil durch die verwendeten Analysenmethoden bedingt sein konnten, weshalb wir uns zu einer kritischen Nachprüfung dieser Methoden veranlaßt sahen. Es waren also zunächst die Bestimmungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit zu überprüfen, woran sich die Untersuchung von Substanzgemischen, wie sie bei der sauren Verseifung des Acetoxims anfallen, zu schließen hatte.

Eine Durchsicht der in der Literatur vorgeschlagenen maßanalytischen Methoden ergab, daß sich neben der in diesem Zusammenhang nicht anwendbaren acidimetrischen Bestimmung nur die Methoden von F. Raschig mit Fe(III)-Salzen [2], A. Staehler mit Ti(III)-Salzen [3]

---

[1] Siehe die folgende Mitteilung.

[2] Lieb. Ann. **241**, 190 (1887).

[3] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4732 (1904); **42**, 2695 (1905).

und von H. O. JONES und F. C. CARPENTER mit Cu(II)-Salzen [1] zur exakten Bestimmung eignen. Da diese letztere Methode zur raschen Serienbestimmung zu umständlich schien, wurden vorläufig nur die RASCHIGsche und die STAEHLERsche Methode in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Als Ergebnis dieser Versuche kann folgendes festgestellt werden:

1. Die RASCHIGsche Methode.

Die Methode beruht auf der Tatsache, daß sich Hydroxylamin unter geeigneten Bedingungen zu N_2O oxydieren läßt, entsprechend der Gleichung $2\,H_2NOH + O_2 = 3\,H_2O + N_2O$.

Wendet man als Oxydationsmittel Fe(III)-Salz bzw. Eisenammoniumalaun an, so wird eine äquivalente Menge Fe(II)-Sulfat gebildet, die mittels Kaliumpermanganat gemessen wird.

Voraussetzung für den quantitativen Ablauf dieser Reaktion ist ein genügend großer Überschuß an Fe(III)-Salz, da im anderen Falle sich in wechselnden Verhältnissen folgende Reaktion abspielt: $2\,H_2NOH + 3\,O = 3\,H_2O + 2\,NO$, so daß es unmöglich ist, konstante Werte zu erhalten.

Bei Einhaltung der im Versuchsteil gegebenen Vorschrift erhält man gut reproduzierbare Werte, wie Bestimmungen an einem aus Alkohol umkrystallisierten Hydroxylammoniumsulfat erweisen. Die Bestimmungen wurden ferner in Gegenwart wechselnder Mengen Ammoniumsulfat durchgeführt, wobei erneut bestätigt werden konnte, daß auch größere Mengen von Ammoniumsalzen nicht stören.

Für die Kontrolle des Verseifungsvorganges wesentlich ist die Untersuchung der verseiften Acetoximlösungen. Diese enthalten neben Hydroxylammoniumsulfat bekanntlich Aceton bzw. unter Umständen dessen Kondensationsprodukte, was selbstverständlich bei der Titration mit Kaliumpermanganat zu hohe Werte ergeben muß.

Nun läßt sich diese Schwierigkeit verhältnismäßig einfach beheben, indem man nämlich das Aceton aus der Flüssigkeit durch Erhitzen unter gleichzeitigem Durchleiten eines Kohlendioxydstromes entfernt und nun in der „entgeisteten" Flüssigkeit die Bestimmung des Hydroxylamins wie üblich durchführt.

Die prinzipielle Unbedenklichkeit des länger andauernden Erhitzens wurde durch eine Reihe von Blindversuchen an acetonfreien Hydroxylammoniumsulfatlösungen erwiesen.

Nachdem auf diese Weise die Grundlagen einer Bestimmung in den zu untersuchenden Lösungen sichergestellt waren, verseifte man eingewogene Mengen von Acetoxim durch Schwefelsäure und bestimmte

[1] Proc. Cambridge Soc. **12**, 218 (1902/1904); J. Chem. Soc. **83**, 1396 (1903).

in diesen Lösungen das Hydroxylamin wie oben geschildert. Wie im Versuchsteil noch näher beschrieben wird, ergaben sich dabei durchaus befriedigende Resultate.

Somit ist die prinzipielle Anwendbarkeit der RASCHIGschen Methode, zumindest bei Hydroxylammonium*sulfat*lösungen, festgestellt. Wir müssen allerdings darauf hinweisen, daß die in dieser Richtung durchgeführten Versuche noch keine absolute Beweiskraft besitzen, insofern, als sie nicht mit einer absolut zuverlässigen anderen Bestimmungsmethode verglichen wurden..

Für diesen Vergleich hatten wir ursprünglich die STAEHLERsche Methode vorgesehen, doch zeigte sich schon bei den ersten Versuchen, daß die Reproduzierbarkeit der Werte bzw. ihre Übereinstimmung mit den nach RASCHIG erhaltenen Werten derart mangelhaft war, daß wir vorläufig von einer weiteren Verfolgung absahen.

2. Die STAEHLERsche Methode.

Diese Methode beruht darauf, daß Hydroxylamin durch Ti(III)-Salze zu Ammoniak reduziert wird nach folgender Gleichung

$$2\,H_2NOH + Ti_2O_3 = NH_3 + 2\,TiO_2.$$

Das gebildete Ammoniak wird nach der Reduktion alkalimetrisch bestimmt.

So einfach die Methode erscheint, ergaben sich doch bei der Überprüfung unerwartete Schwierigkeiten, insofern die erhaltenen Werte einerseits vom theoretischen Wert stark abwichen, andererseits aber untereinander stark streuten. Es gelang wohl, an Präparaten, die nach der RASCHIGschen Methode analysiert worden waren, mittels der STAEHLERschen Methode die gleichen Werte zu erhalten, doch traten bei gleicher Arbeitsweise auch ebenso oft Schwankungen um mehrere Prozent auf.

Überhaupt ist es bei dieser Methode recht schwierig, wirklich gut stimmende Parallelbestimmungen zu erhalten, auch wenn man z. B. gleiche Volumina einer Hydroxylammoniumsalzlösung verwendet. STAEHLER gibt als Beleg eine einzige Titration eines aus verdünntem Alkohol umkrystallisierten, mit Alkoholäther und zum Schluß mit absolutem Äther gewaschenen und im Vakuum getrockneten Hydroxylammoniumchlorids an, die allerdings zum theoretischen Resultat führte [1].

Worauf die Unstimmigkeiten beruhen, konnte noch nicht ermittelt werden. Selbstverständlich wurde die Menge der zugefügten Titan(III)-Chloridlösung variiert und dabei festgestellt, daß 10 ml der käuflichen ca. 15%igen salzsauren $TiCl_3$-Lösung für 0,1—0,2 g $(NH_4O)_2SO_4$ ausreichen.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4732 (1904); **42**, 2695 (1905).

Nach diesen Ergebnissen ist der RASCHIGschen Methode unbedingt der Vorzug zu geben. Die Anwendbarkeit der $TiCl_3$-Methode ist ohnehin dadurch beschränkt, daß sie nur die Analyse von Hydroxylammoniumsalzen gestattet, die ammoniumsalzfrei sind.

Aus den im Versuchsteil angeführten Analysen ist ohne weiteres ersichtlich, daß gut übereinstimmende Werte nur Zufallstreffer sind und auch bei peinlichster Ausschaltung sämtlicher in der Apparatur liegenden Fehlerquellen und genauester Einhaltung der Arbeitsvorschrift die erhaltenen Werte äußerst unzuverlässig sind. Es fällt allerdings auf, daß STAEHLER bei der Analyse von Hydroxylammonium*chlorid* zum theoretischen Wert gelangte, während die geschilderten Schwierigkeiten bei der Analyse von *Sulfat*lösungen auftraten.

Beschreibung der Versuche.

1. Überprüfung der RASCHIGschen Methode.

Die orientierenden Versuche über den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration und der Erhitzungsdauer haben die von TREADWELL [1] angegebene Arbeitsvorschrift als vollkommen zuverlässig erwiesen. Es ist auf das Resultat ohne Einfluß, ob man 5 oder z. B. 8 Minuten kocht; allerdings sind 5 Minuten als Minimum unbedingt einzuhalten.

Handelt es sich um die Analyse von Hydroxylammonium*sulfat*, so ist ein Zusatz von Mangansulfat-Phosphorsäurelösung nicht nötig; er ist bei der Analyse von *Chlorid*lösungen aus bekannten Gründen nicht zu entbehren.

Die an einer großen Anzahl von Bestimmungen erprobte Arbeitsvorschrift für Sulfatlösungen ist die folgende:

Etwa 0,1 g Hydroxylammoniumsulfat werden in 10 ml Wasser gelöst; zu dieser Lösung fügt man 20 ml Eisenammoniumalaunlösung [2] und 10 ml Schwefelsäure (1:4), gibt noch 50 ml Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden, das man 5 bis 8 Minuten fortsetzt. Nun verdünnt man mit ausgekochtem Wasser auf 300 ml und titriert sofort mit 0,1 n $KMnO_4$.

Analysen von aus verdünntem Alkohol umkrystallisiertem und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknetem Hydroxylammoniumsulfat ergaben folgende Werte:

0,1005 g verbr. 24,07 ml $KMnO_4$ entspr. 0,09877 g $(NH_4O)_2SO_4$ = 98,28%
0,1002 g „ 23,99 ml $KMnO_4$ „ 0,09844 g $(NH_4O)_2SO_4$ = 98,25%

Um den Einfluß der Kochzeit kennenzulernen, wurden mehrere Bestimmungen mit je 15 Minuten Kochzeit durchgeführt, von denen folgende aufgeführt seien:

---

[1] Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Auflage, Bd. II, S. 570.

[2] Kalt gesättigte Eisenammoniumsulfatlösung wird mit soviel konzentrierter Schwefelsäure versetzt, daß die braune Farbe verschwindet.

Gegeben $(NH_4O)_2SO_4$ g	Verbrauch $KMnO_4$ ml	Gefunden $(NH_4O)_2SO_4$ g	Gefunden $(NH_4O)_2SO_4$ %
0,1113	26,68	0,1095	98,25
0,1065	25,51	0,1045	98,29
0,1150	27,55	0,1130	98,30
0,1005	24,07	0,0988	98,28

Zur Vermeidung der an sich möglichen Oxydation des gebildeten $FeSO_4$ durch den Luftsauerstoff wurde eine Bestimmung auch in CO_2-Atmosphäre durchgeführt:

Gegeben 0,1127 g $(NH_4O)_2SO_4$ gefunden 0,1108 g = 98,23%

Man sieht also, daß keine besonderen Vorkehrungen gegen Oxydation durch Luftsauerstoff zu treffen sind.

Da in technischen Produkten Ammoniumsulfat als Verunreinigung enthalten sein kann, wurden Bestimmungen des oben analysierten Salzes mit Zusätzen von 10, 50 und 60% $(NH_4)_2SO_4$ durchgeführt, die, obwohl die Werte etwas streuen, noch brauchbare Resultate gaben:

Gegeben $(NH_4O)_2SO_4$ g	Gegeben $(NH_4)_2SO_4$ g	% $(NH_4)_2SO_4$	Verbrauch 0,1 n $KMnO_4$-Lösung ml	Gefunden $(NH_4O)_2SO_4$ g	Gefunden $(NH_4O)_2SO_4$ %
0,0897	0,0089	10	21,47	0,0811	98,11
0,1397	0,0698	50	33,58	0,1378	98,63
0,1441	0,0720	50	34,21	0,1415	98,19
0,1214	0,0728	60	28,82	0,1184	98,30
0,1060	0,0636	60	25,24	0,1046	98,71

Zu den weiteren Untersuchungen wurde ein technisches Hydroxylammoniumsulfat verwendet, das im Mittel mehrerer Bestimmungen einen Reinheitsgrad von 96,28% aufwies.

Bestimmung von Hydroxylammoniumsulfat in acetonhaltiger Lösung.

Zunächst wurde durch eine Versuchsreihe festgestellt, daß bei Lösungen mit 10% Aceton die normale Kochzeit bei der Bestimmung nicht ausreicht, um alles Aceton zu entfernen; man erhält in diesen Fällen Werte, die im Durchschnitt um etwa 1,5% zu hoch sind. Es lag nun der Gedanke nahe, solche acetonhaltige Lösungen mit Wasser stärker zu verdünnen, das Aceton durch Eindampfen im CO_2-Strom auf ein kleines Volum zu entfernen und nun die acetonfreie Lösung wie üblich zu analysieren.

Blindversuche ohne Aceton zeigten, daß die auf diese Weise erhaltenen Werte von den nach der üblichen Arbeitsweise ermittelten keine unzulässigen Differenzen aufweisen.

Zur Analyse acetonhaltiger Lösungen wurde vorerst in speziellen Versuchen das optimale Tempo des CO_2-Stromes festgelegt sowie insbesondere festgestellt, daß beim Arbeiten mit 10 ml 10%iger acetoniger Lösung, die auf 100 ml verdünnt wurden, nach dem Abdestillieren von 50 ml Flüssigkeit im weiteren Destillat kein Aceton mehr gefunden wird. Die Prüfung auf Aceton nahmen wir in je 1 ml Destillat mit o-Nitrobenzaldehyd und Lauge vor.

Für die Analyse acetonhaltiger Lösungen könnnen wir demnach folgende Vorschrift geben:

10 ml Lösung, enthaltend etwa 0,1 g Salz, werden mit 10 ml Schwefelsäure (1:4) und 80 ml Wasser versetzt. Unter Durchleiten eines durch $KMnO_4$ und $CuSO_4$ gereinigten CO_2-Stromes von 3 bis 4 Blasen pro Sekunde wird auf 50 ml eingedampft. Diese Lösung versetzt man nun mit 20 ml Eisenammoniumalaunlösung, 10 ml Schwefelsäure (1:4), kocht 8 Minuten, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 300 ml und titriert sofort mit $KMnO_4$-Lösung.

Beleganalysen:

Verwendet wurde eine 10%ige Lösung von technischem Hydroxylammoniumsulfat; die Analyse von je 10 ml ergab: *96,07; 96,16; 96,35%*. 10 ml derselben Lösung, mit je 1 ml Aceton versetzt und nach der vorstehend gegebenen Vorschrift analysiert, ergaben: *96,19; 96,19; 96,19; 95,91%* $(NH_4O)_2SO_4$.

Nach diesen durchaus zufriedenstellenden Ergebnissen wandten wir die beschriebene Methode zur Analyse bzw. Reinheitsprüfung von Acetoxim an.

Wir verwendeten frisch destilliertes Acetoxim Kp. (131—132°), von dem 3,6533 g in 500 ml Wasser gelöst wurden. Zur Analyse kamen je 10 ml = 0,07306 g Acetoxim (0,001 Mol).

10 ml dieser Lösung wurden mit 10 ml Schwefelsäure (1:4) und 80 ml Wasser versetzt, unter Durchleiten von CO_2 (3 bis 4 Blasen je Sekunde) auf 50 ml eingedampft, nochmals mit 50 ml Wasser versetzt und auf 50 ml eingeengt. Nach Zusatz von 20 ml Eisenammoniumalaunlösung und 10 ml Schwefelsäure (1:4) wurde 8 Minuten gekocht, mit ausgekochtem Wasser auf 300 ml verdünnt und mit 0,1 n $KMnO_4$ titriert.

Je 10 ml der Acetoximlösung verbrauchten:

19,68 ml 0,1 n $KMnO_4$-Lösung	entsprechend	0,03250 g H_2NOH = 98,40%
19,68 ml 0,1 n $KMnO_4$- „	„	0,03250 g H_2NOH = 98,40%
19,70 ml 0,1 n $KMnO_4$- „	„	0,03253 g H_2NOH = 98,50%
19,73 ml 0,1 n $KMnO_4$- „	„	0,03258 g H_2NOH = 98,65%
		im Mittel also 98,46%

Die Übereinstimmung der Werte ist zufriedenstellend, so daß die Methode unbedenklich zur Reinheitsprüfung und Analyse von Acetoxim verwendet werden kann.

2. Überprüfung der STAEHLERschen Methode.

Wir verwendeten das oben beschriebene und nach RASCHIG analysierte Präparat mit 98,28% $(HN_4O)_2SO_4$, ferner ein Präparat, dessen

Gehalt nach RASCHIG zu 98,52 und 98,76%, im Mittel also zu 98,64% $(NH_4O)_2SO_4$ bestimmt wurde.

Die Bestimmung wurde so vorgenommen, daß die wäßrige Lösung, entsprechend etwa 0,1—0,2 g Hydroxylammoniumsulfat mit ungefähr 10 ml der etwa 15%igen käuflichen $TiCl_3$-Lösung in der Kälte versetzt wurde. Der Kolben wurde nun an die Destillationsapparatur angeschlossen und mittels eines Tropftrichters ein Überschuß an konzentrierter Natronlauge zugefügt. Das gebildete Ammoniak wurde in einen gemessenen Überschuß titrierter Salzsäure destilliert und der Überschuß mit Natronlauge zurücktitriert.

Wie schon STAEHLER erwähnt, müssen die durch Natronlauge gefällten Hydroxyde violette Farbe besitzen, zum Zeichen, daß $TiCl_3$ im Überschuß vorhanden war.

Analyse des 98,28%igen Salzes.

0,1111 g	verbr.	13,28 ml 0,1 n HCl	entspr.	0,1090 g = 98,10%.
0,1169 g	„	14,01 ml 0,1 n HCl	„	0,1150 g = 98,38%.
0,1208 g	„	14,38 ml 0,1 n HCl	„	0,1180 g = 97,75%.
0,1076 g	„	12,74 ml 0,1 n HCl	„	0,1046 g = 97,25%.
0,1452 g	„	17,11 ml 0,1 n HCl	„	0,1411 g = 97,16%.

Auch größere Abweichungen bei gleicher Arbeitsweise treten auf:

0,1177 g	verbr.	13,86 ml 0,1 n HCl	entspr.	0,1137 g = 96,64%.
0,1115 g	„	12,79 ml 0,1 n HCl	„	0,1050 g = 94,14%.

Die Werte streuen aber genau so oft nach der positiven Seite:

0,0965 g	verbr.	11,69 ml 0,1 n HCl	entspr.	0,0959 g = 99,5 %.
0,2069 g	„	25,11 ml 0,1 n HCl	„	0,2062 g = 99,77%.

Analyse des 98,64%igen Salzes.

0,0963 g	verbr.	10,64 ml 0,1 n HCl	entspr.	0,0873 g = 90,75%.
0,1200 g	„	13,78 ml 0,1 n HCl	„	0,1131 g = 94,24%.

Man sieht also, daß gut stimmende Werte nur Zufallstreffer sind, wodurch die Methode sehr zweifelhaft erscheint.

Wenn schon bei einem sicher recht reinen Salz so erhebliche Differenzen auftreten, so ist es gänzlich undenkbar, daß diese Methode bei der Analyse von stärker verunreinigten Produkten herangezogen werden könnte.

Die hier gezogenen Schlüsse gelten streng nur für Hydroxylammonium*sulfat*, eine Überprüfung an Chloridlösungen konnte infolge Materialmangel nicht durchgeführt werden.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß die beobachteten Unstimmigkeiten ihren Grund im verschiedenen analytischen Verhalten von Hydroxylammonium*sulfat* und *-chlorid* haben, wofür bisher unveröffentlichte Beobachtungen im Ammoniakwerk Merseburg [1] zu sprechen scheinen.

Die Versuche mußten aus äußeren Gründen im März 1945 abgebrochen und konnten bisher nicht wieder aufgenommen werden, doch ist ihre Vervollständigung zu einem späteren Zeitpunkt geplant.

[1] Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Dr. Zepf.

Dr. WILHELM PRODINGER, Mödling bei Wien, Badgasse 29.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie
der Technischen Hochschule Graz.

Untersuchungen über die Hydrolyse des Acetoxims.

Von
Wilhelm Prodinger.

(Eingegangen am 8. Juni 1949.)

Acetoxim wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in Aceton und die entsprechenden Hydroxylammoniumsalze gespalten. Bei der Regenerierung des Acetons aus den durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verseiften Acetoximlösungen stellte sich die überraschende Tatsache heraus, daß die Acetonausbeuten einerseits stark schwankten, andererseits niemals dem Reinheitsgrad des angewendeten Acetoxims entsprachen. Da dieses Problem auch technisches Interesse besitzt, schien es wünschenswert, den Verseifungsvorgang genauer zu studieren.

Die analytische Kontrolle des Verseifungsprozesses kann durch die Bestimmung des bei der Verseifung entstandenen Hydroxylamins, wie auch durch die Bestimmung des nach der Verseifung vorhandenen Acetons vorgenommen werden.

Für die Hydroxylaminbestimmung in den verseiften Acetoximlösungen wurde eine Methode ausgearbeitet, deren Zuverlässigkeit an einer größeren Anzahl von Analysen bewiesen wurde [1].

Die Acetonbestimmung in den Destillaten wurde nach H. Schultes [2] vorgenommen, die durch einige Bestimmungen an Reinstaceton, $Kp_{730} = 55 — 55{,}3°$, überprüft worden war.

Waren also die erwähnten Schwankungen in der Acetonausbeute in der Art der Verseifung begründet, so mußten die analogen Schwankungen auch bei der Bestimmung des durch die Verseifung gebildeten Hydroxylamins zutage treten.

Wie die Versuche der Hydroxylaminbestimmung in verseiften Acetoximlösungen [1] zeigen, kann die zu niedrige Acetonausbeute nicht ihren Grund in einer nicht quantitativ verlaufenen Spaltung des Acetoxims haben. Andererseits beweisen die Versuche mit reinen wäßrigen Acetonlösungen, über die im Versuchsteil ausführlich berichtet wird, daß beim Destillieren von Aceton mit verdünnter Schwefelsäure keine nennenswerten Acetonverluste auftreten.

Auch die Bildung von beim Abdestillieren des Acetons flüchtigen Mono- bzw. Di-Estern des Acetoxims (Acetoxim-O-Sulfonaten) ist wenig

---

[1] Prodinger, W., u. G. Schwieder: siehe die vorangehende Mitteilung.
[2] Angew. Chem. **47**, 258 (1934).

wahrscheinlich. Einerseits müßte sich die Bildung dieser Ester in der Hydroxylaminbilanz bemerkbar machen, andererseits ist durch F. Sommer, O. F. Schulz und M. Nassau [1] festgestellt worden, daß die von ihnen erstmalig aus Hydroxylamin-iso-Sulfosäure (Sulfoperamidsäure $NH_2O \cdot SO_2 \cdot OH$) und Aceton dargestellte Oximsulfosäure $(CH_3)_2 \cdot C = NO \cdot SO_2 \cdot OH$ beim Kochen mit Säure einfache Rückwärtsspaltung in Aceton, Hydroxylamin und Schwefelsäure erleidet.

Allerdings finden sich in der erwähnten Arbeit keine quantitativen Angaben, so daß zur endgültigen Entscheidung das Verhalten der Oximsulfosäure noch näher zu studieren sein wird.

Es war bisher wegen Materialschwierigkeiten nicht möglich, die Oximsulfosäure herzustellen, weshalb die weitere Bearbeitung dieses Themas vorläufig zurückgestellt werden mußte.

Beschreibung der Versuche.

Die Bestimmung des bei der Verseifung des Acetoxims im Destillat vorhandenen Acetons geschah nach der Methode von H. Schultes [2], die auf folgender Grundlage beruht: Aldehyde und Ketone reagieren mit Hydroxylammoniumsulfat nach folgender Gleichung:

$$2\ R_1 R_2 \cdot CO + (H_2NOH)_2 \cdot H_2SO_4 = 2\ R_1 R_2 \cdot C = NOH + H_2SO_4.$$

Die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wird mit Natronlauge unter Anwendung von Bromphenolblau als Indikator titriert. Aus obiger Gleichung ist ersichtlich, daß 1 ml n NaOH-Lösung 58,078 mg Aceton entspricht.

Die Ausführung der Bestimmung ist sehr einfach: 30—50 ml, je nach der Einwaage, einer etwa n Lösung von Hydroxylammoniumsulfat (82 g im Liter) werden mit Natronlauge gegen Bromphenolblau genau neutralisiert. Zu dieser Lösung fügt man die wäßrige Acetonlösung, mischt gehörig durch und läßt 15 Minuten stehen. Hierauf wird mit NaOH-Lösung die gebildete Säure titriert.

Beleganalyse: 1,6024 g Aceton reinst wurden mit Wasser auf 100 ml verdünnt und in 50 ml dieser Lösung wurde das Aceton bestimmt.

50 ml verbr. 13,81 ml n Natronlauge entspr. **1,6037** g Aceton in 100 ml.

Für die Verseifungsversuche stand ein 97%iges Acetoxim zur Verfügung, das nach der in der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Methode analysiert worden war. Nach der Gleichung

$$(CH_3)_2C = NOH + H_2O = (CH_3)_2CO + H_2NOH$$

entstehen aus 73,06 g Acetoxim 58,078 g Aceton.

Die Versuchsanordnung war folgende:

Die 0,5 Mol Acetoxim entsprechende Menge (36,53/97 = 37,7 g) des zur Verfügung stehenden Präparates wurden in Wasser gelöst, mit 80 ml 6,75 n

[1] Z. anorg. Chem **147**, 142 (1925).
[2] Angew. Chem. **47**, 258 (1934).

Schwefelsäure (D 1,2) (ung. 7,5% Überschuß) versetzt, mit Wasser auf 300 ml verdünnt und das entstandene Aceton mit Wasser rasch abdestilliert, so daß etwa 150 ml in 20 Minuten überdestillierten. Das Destillat wurde auf 500 ml aufgefüllt und in je 50 ml das Aceton bestimmt.

Gefunden: 18,88 g Aceton, das sind 65% der theoretisch zu erwartenden Acetonmenge.

Es wurde nun, bei sonst gleichbleibenden Bedingungen, die Schwefelsäuremenge erhöht:

37,7 g Acetoxim, 100 ml 6,75 n H_2SO_4, Gesamtvolumen 300 ml.
Gefunden: 19,25, 19,20 g Aceton, das sind 66,3%.
37,7 g Acetoxim, 200 ml 6,75 n H_2SO_4, Wasser ad 300 ml.
Gefunden: 23,88, 23,85 g Aceton, das sind 82,3%.

Bei Anwendung eines noch größeren Schwefelsäureüberschusses wurde keine Erhöhung der Acetonausbeute festgestellt:

37,7 g Acetoxim, 215 ml 6,75 n Schwefelsäure, Wasser ad 300 ml.
Gefunden: 23,75 g Aceton = 81,9%.

Daß auch längeres Kochen der Acetoximlösung mit Schwefelsäure keine Erhöhung der Acetonausbeute bewirkt, beweist der folgende Versuch:

Man verdünnte 37,9 g Acetoxim (97%ig) und 75 ml 6,75 Schwefelsäure mit Wasser auf 300 ml und kochte diese Mischung 1½ Stunden unter Rückfluß. Anschließend wurde wie oben das Aceton abdestilliert. Gefunden: 17,25 g Aceton.

Zur Lösung im Destillationskolben gab man nun weitere 100 ml 6,75 n Schwefelsäure, kochte noch ½ Stunde unter Rückfluß und destillierte dann weitere 100 ml. Gefunden: 0,585 g Aceton. Insgesamt wurden also 17,84 g Aceton gefunden, entsprechend 61,4%.

Beim raschen Destillieren verdünnter wäßriger Acetonlösungen, die Schwefelsäure enthalten, ist ein derartiger Acetonverlust nicht feststellbar, denn als man von einer Lösung von 19,6 g Aceton in 275 ml Wasser, die 33 g Schwefelsäure (konzentriert) enthielt, rasch 150 ml abdestillierte, wurden im Destillat 18,8 g = 96% des eingesetzten Acetons gefunden.

Ein Blindversuch ohne Schwefelsäure führte zum gleichen Ergebnis.

Daß aber Schwefelsäure bei längerer Einwirkung auf Aceton doch nicht ohne Einfluß ist, beweist folgender Versuch:

250 ml Aceton wurden mit 100 ml 6,75 n Schwefelsäure gemischt, die Mischung wurde insgesamt 21 Stunden unter Rückfluß gekocht. Als man die dunkelbraun gewordene Lösung, die pfefferminzartig roch (Mesityloxyd), über eine Raschigkolonne mit 2-Kugeldephlegmator rektifizierte, erhielt man 212 ml einer von 55—56,5° übergehenden Fraktion, die also in der Hauptsache unangegriffenes Aceton darstellte. Als der Rückstand nun mit einer Lösung von 40 g KOH in etwa 80 ml Wasser schwach alkalisch gemacht wurde, trat im Scheidetrichter eine kleine ölige Schicht auf, die den charakteristischen Pfefferminzgeruch des Mesityloxyds zeigte. Die Menge dieser öligen Schicht war allerdings zu gering, um sie genauer untersuchen bzw. charakterisieren zu können.

Nimmt man auch die Bildung kleiner Mengen von Mesityloxyd beim Verseifen des Acetoxims an, so können damit die Acetonverluste nicht erklärt werden, denn es ist vom Mesityloxyd bekannt, daß es beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Spaltung unter Rückbildung von Aceton erleidet [1].

Wenn auch die Frage der Acetonverluste noch ungeklärt ist, möchte ich mir durch die Mitteilung obiger Versuche das Recht auf ungestörte Weiterarbeit sichern.

Dr. Wilhelm Prodinger, Mödling bei Wien, Badgasse 29.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Köln.

Über die potentiometrische Titration von Kaliumrhodanid mittels Natriumhypobromitlösung.

Von

Heinz Rechmann.

(Eingegangen am 30. Mai 1949.)

In der Literatur wird die potentiometrische Titration von Natriumhypobromit mit Arseniklösung ausführlich beschrieben. Bei dieser Gelegenheit bemerken J. M. Kolthoff und A. Laur [2], daß man NaOBr in stark alkalischer Lösung auch gut mit einer Rhodanidlösung zurücktitrieren könne. E. Müller [3] führt ebenfalls an, daß die Reaktion

$$4\,BrO' + SCN' + 2\,OH' = CNO' + SO_4'' + 4\,Br' + H_2O$$

zur genauen potentiometrischen Bestimmung geeignet sei. Dieselbe Angabe findet sich bei W. Hiltner [4].

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung sollte es sein, die optimalen Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen KSCN potentiometrisch mittels NaOBr-Lösung titriert werden kann. Ferner sollte geprüft werden, ob die Methode in Gegenwart von Chlorid Verwendung finden kann, weil dann die argentometrische Titration des Rhodanids versagt.

---

[1] Claisen, L.: Lieb. Ann. Chem. u. Pharm. **180**, 4 (1876).

[2] Diese Z. **73**, 177 (1928).

[3] Müller, E.: Die elektrometrische Maßanalyse, S. 207 (Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1944).

[4] Hiltner, W.: Ausführung potentiometrischer Analysen, S. 94 (J. Springer, Berlin 1935).

1. Apparatur und Methodik.

Die potentiometrischen Titrationen wurden in 100 ml-Bechergläsern aus Jenaer Glas bei schneller mechanischer Rührung durchgeführt. Als Indikatorelektrode diente ein blanker Platindraht. Ferner tauchte das zu einer Spitze ausgezogene und nach oben umgeschmolzene Füßchen eines Stromschlüssels in die zu titrierende Lösung. Der Stromschlüssel, dessen zweites Ende durch einen Fließpapierpfropfen verschlossen war, führte in einen Zwischenelektrolyten, der mit einer 0,1 n Kalomelelektrode als Bezugselektrode in Verbindung stand. Als Zwischenelektrolyt und Stromschlüsselfüllung diente eine gesättigte Lösung von KNO_3 oder KCl. Die Spannung der Kette wurde in einer Kompensationsschaltung durch Nachdrehen der Potentiometerwalze ermittelt, dabei fand ein Ampèremeter, dessen Empfindlichkeit pro Skalenteil 10^{-6} Amp. betrug, als Nullinstrument Verwendung. Die Maßlösung wurde aus einer 10 ml-Feinbürette zugetropft, die eine Ablesung auf 0,005 ml genau zuließ.

2. Reagenslösungen.

Zur Herstellung der erforderlichen Hypobromitlösung löste man 10 g NaOH in 125 ml H_2O, kühlte die Lösung in Eis, setzte dann unter Umschütteln und dauerndem Kühlen portionsweise 10 g Brom zu und füllte mit Wasser auf 250 ml auf. Die so bereitete Lösung ist an NaOH etwa 0,5 m und an NaOBr etwa 0,25 m. Sie kann nach Bedarf mit 0,5 m NaOH-Lösung verdünnt werden. Ihre Haltbarkeit hängt wesentlich von der Reinheit der Natronlauge ab. Verunreinigungen katalysieren wahrscheinlich die Zerfallsreaktion $2\,NaOBr \rightarrow 2\,NaBr + O_2$. In solchen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung vor jeder Benutzung durch Evakuieren vom Hauptteil gelöster Gase zu befreien. Auch mit reinster Natronlauge hergestellte NaOBr-Lösungen mußten täglich neu eingestellt werden, während verunreinigte Lösungen nach einigen Stunden schon ihren Titer merklich änderten, wie Tab. 1 zeigt. Die Einstellung erfolgte nach der unter 6 angegebenen Analysenvorschrift auf KSCN-Lösungen bekannten Gehaltes, die durch Auflösen einer roh abgewogenen Menge Kaliumrhodanid p. a. hergestellt waren. Ihr Titer wurde argentometrisch ermittelt.

Tabelle 1. *Zeitliche Änderung des Titers einer verunreinigten NaOBr-Lösung.*

t in Std.	n_{NaOBr}	$\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^5$
0	0,0555	
5	0,0551	— 8,0
22	0,0534	— 9,5
26	0,0532	— 8,8

3. Einfluß der Natronlaugekonzentration.

Um festzustellen, bei welcher NaOH-Konzentration ein optimaler Potentialsprung erhalten wird, wurden mehrfach 5 ml 0,1124 n KSCN-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen reiner 33 %igen Natronlauge und H_2O mit NaOBr-Lösung titriert. Tab. 2 zeigt die Potentialdifferenzen in der Nähe des Umschlagpunktes gemessen in mV pro 0,01 ml. Zur besseren Übersicht sind in Tab. 3 die Resultate zusammengestellt

und die Natronlaugekonzentrationen zu Beginn der Titration und am Umschlagspunkt in Gewichtsprozenten angegeben. Man sieht, daß der Verbrauch unabhängig von der Menge der zugesetzten Natronlauge ist und daß der Umschlag am schärfsten ist, wenn die Konzentration der

Tabelle 2. *Gang der Potentialdifferenzen im Gebiet des Umschlagpunktes.*

Nr.	Zusatz ml 33%ige Natronlauge	Zusatz ml H_2O	ml NaOBr-Lösung	Δ mV / 0,01 ml	Nr.	Zusatz Natronlauge ml 33%ige	Zusatz ml H_2O	ml NaOBr-Lösung	Δ mV 0,01 ml
			5,90					6,38	
			6,10	0,5				6,40	7,2
			6,30	0,6	4	5	—	6,425	32,2
1	10	—	6,40	1,7				6,45	**62,0**
			6,44	7,8				6,475	19,7
			6,46	**59,8**					
			6,49	12,2				6,44	
			6,51	11,7	5	5	—	6,46	3,2
								6,48	**121,6**
			6,42						
			6,445	6,2				6,44	
2	10	—	6,47	**81,1**				6,46	0
			6,495	28,6	6	5	—	6,48	**135,2**
			6,52	5,2				6,51	17,3
								6,54	9,1
			6,43						
3	8	5	6,455	4,7				6,34	
			6,48	**79,5**				6,36	8,4
			6,50	20,8				6,38	5,9
								6,40	22,7
					7	2,5	2,5	6,42	18,2
								6,44	**26,0**
								6,50	10,2
								6,55	9,1

Tabelle 3. *Erkennbarkeit des Potentialumschlages in Abhängigkeit von der Natronlauge- Konzentration.*

Nr.	% NaOH in der Ausgangslösung	% NaOH beim Umschlag	Umschlag	ml Verbrauch NaOBr-Lösung
1	22,0	15,4	mäßig	6,45
2	22,0	15,4	gut	6,46
3	14,7	10,8	gut	6,47
4	16,5	10,0	gut	6,44
5	16,5	10,0	sehr gut	6,47
6	16,5	10,0	sehr gut	6,47
7	8.3	5,0	schlecht	6,44

Natronlauge beim Umschlag etwa 10% beträgt. Die Abweichung der Einzelmessungen vom Mittelwert beläuft sich auf höchstens ± 0,3%. Versuche mit Natronlauge, die weniger rein war, ergaben einen Blindverbrauch der Lauge. Hier ist es notwendig, zunächst zur Lauge vorsichtig soviel NaOBr-Lösung zuzutropfen, daß der Potentialumschlag gerade erfolgt. Nun erst darf die zu bestimmende KSCN-Lösung zugegeben werden. Die so erhaltenen Resultate sind einwandfrei.

4. Einfluß der Titriergeschwindigkeit.

Es wurden zwei Reihen gleicher Lösungen mit verschiedener Geschwindigkeit titriert. Dabei ergab sich, wie Tab. 4 zeigt, eine Abhängigkeit des Verbrauchs von der Zutropfgeschwindigkeit der NaOBr-Lösung. Der Verbrauch steigt mit wachsender Titriergeschwindigkeit. Die Resultate werden gut reproduzierbar, wenn von der Maßlösung nicht mehr als 1 Tropfen (von etwa 0,025 ml) pro Sekunde zugegeben wird.

Tabelle 4. *Einfluß der Titriergeschwindigkeit.*

Verbrauch		Titriergeschwindigkeit
Reihe 1	Reihe 2	
9,33	6,78	sehr langsam
9,33	6,78	langsam
9,35	—	ziemlich schnell
9,38	6,815	schnell
9,40	6,835	sehr schnell

5. Einfluß von Chlorid und Nitrat.

Um festzustellen, ob die Gegenwart von Cl' und NO_3' die Titration beeinflußt, wurden etwa 12 verschiedene Lösungen von KSCN ohne und

Tabelle 5. *Titrationen in Gegenwart von Fremdelektrolyten.*

n_{KSCN}	Zusatz	Verbrauch ml NaOBr-Lösung	Verhältnis SCN : Fremdelektrolyt
0,1124	nichts	6,47	
	NaCl	6,47	SCN : Cl = 1 : 10
0,03240	nichts	6,615	
	KCl+KNO_3	6,61	SCN : Cl : NO_3 = 1 : 0,5 : 15
0,01560	nichts	3,265	
	KNO_3	3,265	SCN : NO_3 = 1 : 70
0,02096	nichts	5,59	
	KCl	5,595	SCN : Cl = 1 : 30

mit Zusatz von Fremdelektrolyt analysiert. Tab. 5 zeigt an einigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen, daß die Gegenwart erheblicher Mengen Nitrat und Chlorid keinen Einfluß auf den Verbrauch an Maßlösung hat. Dieser Befund ist deshalb von Bedeutung, weil die argentometrische Bestimmung von SCN′ in Gegenwart von Cl′ versagt.

6. Analysenvorschrift.

Zu einem Gemisch aus 5 ml H_2O und 9 ml 33%iger Natronlauge wird bei guter Rührung solange NaOBr-Lösung zugetropft, bis der anfangs negativ aufgeladene Platindraht (ungefähr —170 mV, gemessen gegen 0,1 n Kalomelelektrode) plötzlich ein positives Potential erhält, dessen Größe etwa 180 mV beträgt. Bei Verwendung sehr reiner Natronlauge ergibt sich kein Blindverbrauch. Nun fügt man 5 ml der zu analysierenden KSCN-Lösung (0,01 n bis 0,2 n) hinzu, die Chlorid und Nitrat in erheblichem Überschuß enthalten darf, und titriert bei sehr guter Rührung (!) tropfenweise (höchstens ein Tropfen von etwa 0,025 ml pro Sekunde) mit NaOBr-Lösung. Bis nahe an den Umschlagpunkt bleibt das Potential der Indikatorelektrode —170 bis —140 mV, dann nähert es sich mit jedem Tropfen $\pm$ 0, fällt aber langsam immer wieder zurück. Hier muß eventuell die Tropfgeschwindigkeit noch verringert werden. Plötzlich wandelt sich die fallende Tendenz des Potentials in eine steigende um. Die Größe des Sprunges beträgt etwa 180 mV. Bei weiterer Zugabe von NaOBr-Lösung erfolgt nur noch ein geringer Potentialanstieg. Der Gehalt der Rhodanid- und Hypobromitlösung soll so aufeinander abgestimmt sein, daß nicht mehr als 10 ml Maßlösung verbraucht werden. (Optimale NaOH-Konzentration beim Umschlag: 10%.) Es empfiehlt sich, die Hypobromitlösung nach derselben Methode auf eine chloridfreie KSCN-Lösung einzustellen, deren Titer argentometrisch ermittelt wurde.

Zusammenfassung.

Es wird die potentiometrische Titration von KSCN mit NaOBr in alkalischer Lösung beschrieben. Die optimale NaOH-Konzentration beim Umschlag beträgt 10%. Der Verbrauch an Maßlösung hängt von der Titriergeschwindigkeit ab. Bei langsamer Titration ergeben sich einwandfrei reproduzierbare Resultate, der Fehler der Einzelmessung beträgt höchstens $\pm$ 0,3%. Die Gegenwart größerer Mengen Chlorid und Nitrat stört nicht.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Kurt Alder, für das mir erwiesene Wohlwollen und Herrn Prof. Dr. Willy Hacker für die bereitwillige Förderung der Arbeit zu danken.

Dr. Heinz Rechmann, (22c) Leverkusen-Wiesdorf, Dhünntr. 28.

Aus der Chemischen Landesuntersuchungsanstalt Stuttgart.

Die photometrische Bestimmung des Formaldehyds mit Chromotropsäure.

Von

ELMARS BREMANIS.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 12. April 1949.)

Die Bestimmung kleiner Formaldehydmengen erfolgt gewöhnlich mittels Farbreaktionen, die colometrisch oder photometrisch ausgewertet werden. Am meisten hat sich das Verfahren von DENIGÈS mit fuchsinschwefliger Säure eingebürgert, jedoch zeigen die zahlreichen Ausführungsformen und Abwandlungen, daß auch dieser Arbeitsweise verschiedene Mängel anhaften. Diese sind hauptsächlich folgende: Das zur Reagensherstellung benötigte Fuchsin ist keine einheitliche Substanz [1], was bei absolutcolorimetrischen Messungen zu berücksichtigen ist [2]. Die bei der Reaktion entstehende Färbung ist nicht beständig; das Maximum der Farbintensität wird, je nach der Temperatur, erst nach mehreren (5—7) Stunden erreicht [3]. Befriedigende Ergebnisse können daher nur bei peinlichem Einhalten bestimmter Arbeitsvorschriften erzielt werden.

Aus diesem Grund erschien es zweckmäßig, der Formaldehydbestimmung eine andere Reaktion zugrundezulegen. Hierfür erwies sich die selektive Farbreaktion mit Chromotropsäure (1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure), die EEGRIWE [4] zum qualitativen Formaldehydnachweis beschrieben hat, als besonders geeignet.

Unter den von EEGRIWE angegebenen Bedingungen entsteht in der Reaktionsflüssigkeit bei Anwesenheit von Formaldehyd eine Rosa- bis Violettfärbung, durch die noch 0,14 γ Formaldehyd in einer Verdünnung von 1 : 360 000 zu erkennen sind. Mit Chromotropsäure reagieren nicht: Acet-, Propion-, Butyr-, Isobutyr-, Isovalerylaldehyd, Oenanthol, Crotonaldehyd, Chloralhydrat, Glyoxal sowie aromatische Aldehyde. Glycerinaldehyd, Furfurol, Arabinose, Fructose und Rohrzucker liefern eine Gelbfärbung. Andere Zucker, Aceton und Carbonsäuren reagieren nicht. Furfurol gibt in höheren Konzentrationen eine Rosafärbung.

Um diesen Formadehydnachweis quantitativ auszuwerten, wurden Formaldehydlösungen durch Verdünnen einer käuflichen, annähernd 35%igen Formaldehydlösung hergestellt. Die Gehaltsbestimmung geschah auf jodometrischem Wege. Des weiteren wurde eine Formaldehydlösung durch Destillation einer mit Phosphorsäure angesäuerten

wäßrigen Hexamethylentetraminlösung gewonnen, die somit Stoffe, die die jodometrische Gehaltsbestimmung beeinträchtigen (z. B. Acetaldehyd, Aceton), nicht enthalten dürfte. Eine Hexamethylentetraminlösung unmittelbar als Vergleichslösung zu benutzen, war nicht möglich, weil der Formaldehyd bei den angegebenen Versuchsbedingungen nur langsam und unvollständig abgespalten wird.

Die Versuche führten zu folgender Arbeitsvorschrift:

Reagenzien:

I. Eine frisch hergestellte 0,5%ige wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfosäure (Chromotropsäure). Zur Verwendung gelangte ein Präparat von Merck „zur Analyse".

II. Annähernd 81%ige Schwefelsäure (3 Vol. konzentrierte reine Schwefelsäure, 95—97% „zur Analyse" Merck, werden mit 1 Vol. Wasser vermischt und abgekühlt).

Aufstellung der Eichkurve: Aus einer wäßrigen Formaldehydlösung von bekanntem Gehalt werden Verdünnungen mit 1 γ bis 20 γ Formaldehyd in 1 ml hergestellt.

1 ml der Analysenlösung und 1 ml Chromotropsäurelösung (Reag. I) werden in ein großes Reagensglas (180:20 mm) einpipettiert, worauf man aus einer Bürette langsam 8 ml der 81%igen Schwefelsäure (Reag. II) zufügt. Nach dem Umschütteln wird das Reagensglas in ein Wasserbad von 60° C gestellt. Bei Reihenversuchen kann man unbeschadet erst sämtliche Reaktionen ansetzen und dann alle Reagensgläser gleichzeitig in das Wasserbad stellen.

Nach 20 Minuten werden die Reagensgläser aus dem Wasserbade genommen und zum Abkühlen $^3/_4$ Stunden bis 1 Stunde beiseite gestellt, da noch ein geringes Nachdunkeln eintreten kann. Die violettfarbige Lösung wird dann in eine 10 mm-Küvette gefüllt und die Farbtiefe im Pulfrich-Photometer gegen destilliertes Wasser unter Vorschalten des Filters S 57 gemessen. In Abb. 1 (S. 46) sind die Meßergebnisse graphisch dargestellt.

Die Kurve hat einen fast geradlinigen Verlauf und die maximale Abweichung der Einzelbestimmungen betrug $\pm$ 6% des Formaldehydwertes; in der Regel waren die Streuungen jedoch geringer. Wenn Extinktionskoeffizienten über 0,8 gefunden werden, empfiehlt es sich, entweder Küvetten von 5 mm Schichtdicke zu verwenden oder, noch besser, die Analysenlösung entsprechend mit destilliertem Wasser zu verdünnen.

Einige Messungen wurden mit der Hg-Lampe unter Benutzung des Filters Hg 578 vorgenommen; dabei wurden praktisch dieselben Resultate erzielt.

Bei Verwendung von größeren Chromotropsäurekonzentrationen an mittleren Formaldehydmengen wurde beobachtet, daß die Meßergebnisse

keine merklichen Veränderungen erfuhren, nur war der erhaltene Farbton unreiner, weil die Reagenslösung eine gelbe bis braune Eigenfarbe hat. Sollen andere Mengen der Analysenlösung angewendet werden, so sind die Reagenzienzusätze entsprechend zu ändern. Zum Beispiel lassen sich 0,5 γ Formaldehyd in 1 ml mit der oben angegebenen Genauigkeit bestimmen, indem man 1 ml bzw. 2 ml dieser Lösung mit etwa 0,5 bis 1 mg festem chromotropsaurem Natrium und 4 ml bzw. 8 ml 81%iger Schwefelsäure (Reag. II) versetzt und weiter wie angegeben verfährt. In diesem Fall ist der aus der Eichkurve entnommene Formaldehydwert durch 2 zu dividieren.

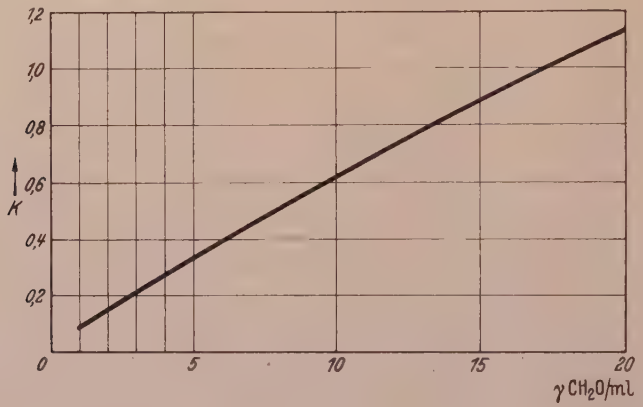


Abb. 1.

Ferner sind kleine Schwankungen des Schwefelsäuregehalts der Reaktionsflüssigkeit ohne wesentlichen Einfluß, wie einige Versuche mit 80—82%iger Schwefelsäure (Reag. II) zeigten. Temperaturschwankungen von 58—62° im Wasserbade während der Erwärmung des Reaktionsgemisches, die Änderung der Erwärmungszeit in Grenzen von 17—30 Minuten und schließlich die Messung des Farbwertes nach 45stündigem Aufbewahren der Farblösung bei Zimmertemperatur verursachten keine deutlich abweichenden Ergebnisse.

Es wurden auch einige Messungen mit dem lichtelektrischen Colorimeter nach Lange ausgeführt. Bei Verwendung einer 220 V-Lampe sowie Gelbfilter und Mikroküvette von 10 mm Schichtdicke wurden im Vergleich zum Pulfrich-Photometer bedeutend kleinere Extinktionswerte erhalten. Die aus den Meßergebnissen abgeleitete Kurve verlief unregelmäßig. Bei Verwendung von monochromatischem Licht wäre ein annähernd linearer Verlauf der Kurve zu erwarten; solche Messungen konnten jedoch wegen Fehlens der Zusatzgeräte nicht durchgeführt werden.

Eine Anwendung dieses Verfahrens zur Bestimmung von Methanol in Aethanol soll später veröffentlicht werden.

Literatur.

[1] Dinslage, E., u. O. Windhausen: Z. Unters. Lebensmittel **52**, 136 (1926). — [2] Ant-Wuorinen, Olli, u. Eera Kotonen: Z. Unters. Lebensmittel **74**, 278 (1937). — [3] Lapp, H., u. H. Reimers: diese Z. **128**, 294 (1948). — [4] Eegriwe, E.: diese Z. **110**, 22 (1937).

Dr. Elmars Bremanis, (14a) Stuttgart-N., Kienestraße 18, Chemische Landesuntersuchungsanstalt.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke.

Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen.

II. Zuckerbilanz bei Kunsthonig.

Von

Kurt Täufel in Gemeinschaft mit Hans Burmeister.

(Eingegangen am 27. April 1949.)

An Hand von Modellversuchen in saurer Lösung wurde vor kurzem [1] in einer Mitteilung I dargestellt, daß sich, abgesehen von Zersetzungsvorgängen, in Abhängigkeit von den Milieubedingungen (Erhitzungsdauer und -höhe, Wasserstoffionen-Konzentration usw.) neben der Hydrolyse der Saccharose auch resynthetische Vorgänge in unterschiedlichem Ausmaß abspielen. In mittelbarer Schlußfolgerung läßt sich zeigen, daß dabei aus der durch Spaltung gebildeten Glucose und Fructose rücklaufend Poly-Glucosen bzw. -Fructosen entstehen, teilweise von dextrinähnlichem Charakter, die sich bei der analytisch üblichen Hydrolyse (Zollinversion) nicht oder nur partiell aufspalten lassen und damit der quantitativen Ermittlung entziehen. Gegenüber der Einwaage tritt damit über den Verlust an Zucker durch Zersetzung hinaus ein scheinbarer Fehlbetrag an Kohlenhydrat auf.

Bei der *Herstellung von Kunsthonig durch saure Hydrolyse von Saccharose in der Hitze* sind die Voraussetzungen für solche resynthetische

[1] Diese Z. **129**, 352 (1949).

Vorgänge erfüllt. Damit stehen die Angaben der Literatur[1] im Einklang, wonach Kunsthonig aus reinem Zucker nach K. BORRIES[2] bis zu rund 6% solcher „Nichtzuckerstoffe" enthalten kann. Die von F. AUERBACH und E. BODLÄNDER[3] experimentell sichergestellte Tatsache, daß in Kunsthonig das Verhältnis Glucose : Fructose zuungunsten der letzteren verschoben ist, deckt sich mit unserer Feststellung, nach der Fructose leichter zu Poly-Fructosen aufgebaut wird als Glucose zu Poly-Glucosen.

Die gemäß der ersten Mitteilung im Modellversuch gesammelten Erfahrungen legten nahe, die benutzte differenzierende Bestimmung der Zuckerarten unter Anlehnung an die Arbeitsweise von C. J. KRUISHEER[4] auf drei Kunsthonigproben verschiedener Herkunft anzuwenden. Hinsichtlich der Durchführung der Versuche sei auf unsere erste Mitteilung bzw. den nachstehenden experimentellen Teil verwiesen. Als Ergebnis ist folgendes festzustellen:

Tabelle 1. *Differenzierte Reduktionswirkung der Kunsthonigproben.*

Behandlungsart	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %
Reduktion vor Hydrolyse			
R_1	73,1	73,4	69,0
G_1	37,0	38,2	37,2
F_1	36,1	35,2	31,8
Reduktion nach schwacher Hydrolyse			
R_2	76,7	77,8	73,6
G_2	39,2	39,2	38,6
F_2	37,5	38,6	35,0
Reduktion nach stärkerer Hydrolyse [5]			
R_3	76,8	78,2	74,9
G_3	39,2	39,2	38,6
F_3	37,6	39,0	36,3
Reduktion nach starker Hydrolyse [5]			
R_4	79,3	78,9	75,5
G_4	40,3	39,5	38,9
F_4	39,0	39,4	36,6

[1] BRUHNS, G.: Chem.-Ztg. **45**, 661, 681, 685, 711 (1921); Z. angew. Chem. **35**, 9, 61, 70, 77 (1922); vgl. diese Z. **75**, 136 (1928); FIEHE, J., u. W. KORDATZKI: Z. Untersuch. Lebensmittel **55**, 602 (1928).

[2] Arb. Reichsgesundh.-Amt **52**, 650 (1920); vgl. diese Z. **75**, 141 (1928).

[3] Z. Untersuch. Lebensmittel **47**, 233 (1924); vgl. diese Z. **69**, 411 (1926).

[4] Z. Untersuch. Lebensmittel **58**, 261, 288 (1929); vgl. diese Z. **82**; 326 (1930).

[5] Die Werte F_3 und F_4 ergeben sich aus der Umrechnung der gefundenen analytischen Reduktionswerte durch Multiplikation mit 1,015 bzw. 1,922. Diese Faktoren sind experimentell gefunden und berücksichtigen den Verlust an Fructose durch Zersetzung bei stärkerer und starker Hydrolyse; vgl. Mitt. I, diese Z. **129**, 352 (1949).

Tabelle 2. *Zunahme an Glucose und an Fructose bei Kunsthonig in Abhängigkeit von der Art der Hydrolyse.*

	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %
Glucose			
nach schwacher Hydrolyse (G_2—G_1)	2,2	1,0	1,4
nach stärkerer Hydrolyse (G_3—G_2)	0	0	0
nach starker Hydrolyse (G_4—G_3)	1,1	0,3	0,3
Fructose			
nach schwacher Hydrolyse (F_2—F_1)	1,4	3,4	3,2
nach stärkerer Hydrolyse ($F_3 \cdot 1{,}015$—F_2)	0,1	0,4	1,3
nach starker Hydrolyse ($F_4 \cdot 1{,}922$—$F_3 \cdot 1{,}015$)	1,4	0,4	0,3

Tabelle 3. *Zusammensetzung der Kunsthonigproben.*

	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %
Extrakt (refraktometrisch)	79,5	79,5	78,5
Saccharose (R_2—R_1) · 0,95	3,4	4,2	4,4
Invertzucker, vor der Hydrolyse (R_1)	73,1	73,4	69,0
Gesamtzucker, berechnet als Invertzucker nach schwacher Hydrolyse	76,7	77,8	73,6
Gesamtzucker, berechnet als Invertzucker nach stärkerer und starker Hydrolyse	79,3	78,9	75,5

Aus Tab. 1 ist erkennbar, daß die Werte für den Invertzucker (R) und für die Fructose (F) mit der Verstärkung der Hydrolyse allmählich zunehmen. Bei der Glucose liegen die Verhältnisse nach Tab. 2 insofern besonders, als eine Zunahme beim Übergang von der schwachen zur stärkeren Hydrolyse (G_2, G_3) nicht sichtbar wird, wohl aber beim Übergang von der stärkeren zur starken Hydrolyse (G_3, G_4). Dies steht im Einklang mit der in Mitteilung I erörterten Tatsache, daß die Fructose insgesamt leichter zur Resynthese neigt als die Glucose.

Tab. 1 und 2 lehren, daß der Vorgang der sauren Hydrolyse, wie sie bei der Herstellung von Kunsthonig angewandt wird, von der Bildung von Poly-Glucosen bzw. -Fructosen begleitet ist, die sich bei der üblichen analytischen Behandlung nach der Zollinversion der Bestimmung entziehen und damit zu einem scheinbaren Zuckerdefizit führen. Erst bei der starken Hydrolyse werden diese „Polysaccharide" erfaßt, und so versteht man, daß die dergestalt ermittelten Zuckerwerte nach Tab. 3. sich den refraktometrischen Werten nähern. Der bleibende Fehlbetrag dürfte im wesentlichen zu Lasten der Zuckerzersetzung bei der Fabrikation des Kunsthonigs gehen.

Es ist Aufgabe weiterer Untersuchungen, die Art der gebildeten Poly-Glucosen und -Fructosen aufzuklären. Die sich für die Analytik ergebenden Konsequenzen bedürfen keiner besonderen Erörterungen.

Experimenteller Teil.

Die Analysen wurden wieder nach der in Mitteilung I angegebenen Arbeitsweise gemäß der Methode LUFF-SCHOORL durchgeführt, indem eine Stammlösung (50 g Kunsthonig in 500 ml Wasser), auf 50 ml mit 5 ml Salzsäure (30%ig) versetzt, einmal 10 Minuten lang bei 68—70°C (R_2, G_2, F_2) zum andern 3 Stunden lang bei 68—70°C (R_3, G_3, F_3) und schließlich 1 Stunde im siedenden Wasserbad hydrolysiert wurde. Die aus den Reduktionswerten errechneten Zahlenwerte stellen Prozente an Invertzucker, Glucose bzw. Fructose dar:

R_1: Reduktion vor der Hydrolyse, berechnet als Invertzucker
G_1: Glucose „ „ „
F_1: Fructose „ „ „
R_2: Reduktion nach schwacher Hydrolyse (10 Min. bei 68—70°), berechnet als Invertzucker
G_2: Glucose „ „ „ (10 Min. bei 68—70°)
F_2: Fructose „ „ „ (10 Min. bei 68—70°)
R_3: Reduktion nach stärkerer Hydrolyse (3 Std. bei 68—70°), berechnet als Invertzucker
G_3: Glucose „ „ „ (3 Std. bei 68—70°)
F_3: Fructose „ „ „ (3 Std. bei 68—70°)
R_4: Reduktion nach starker Hydrolyse (1 Std. sied. Wasserbad), berechnet als Invertzucker)
G_4: Glucose „ „ „ (1 Std. sied. Wasserbad)
F_4: Fructose „ „ „ (1Std.sied.Wasserbad).

Ergänzend ist folgendes zu sagen. Bei der Hydrolyse ist mit einer Zersetzung von vor allem Fructose zu rechnen. Die sekundär gebildeten desmolytischen Produkte verbrauchen Jod, wie aus der eintretenden Jodoformbildung sichtbar wird. Das zur Oxydation der Glucose erforderliche Jod reicht deshalb, wenn man sich an die in der Arbeitsvorschrift angegebenen Mengen hält, nicht aus. Dies wirkt sich in einer scheinbaren Erhöhung der Fructose aus. Um diesen Fehler auszuschalten, wurden bei der Ermittlung der Fructose nach F_4 nicht 16 ml, sondern 18—19 ml der vorgeschriebenen Jodjodkaliumlösung zugesetzt. Es muß Sorge getragen werden, daß die braune Jodfarbe bestehen bleibt.

Zusammenfassung.

1. Durch differenzierende Hydrolyse wird gezeigt, daß bei der Herstellung von Kunsthonig durch saure Hydrolyse von Saccharose neben der Spaltung und Zersetzung auch ein Wiederaufbau von Poly-Glucosen und -Fructosen erfolgt, die erst bei starker Hydrolyse analytisch durch Reduktion erfaßbar werden.

2. Der Resynthese ist die Fructose etwas leichter zugänglich als die Glucose. Über die Art der Poly-Glucosen bzw. -Fructosen kann etwas Näheres noch nicht ausgesagt werden.

3. Es werden die sich aus den obwaltenden Verhältnissen ergebenden Folgerungen für die Analytik von Kunsthonig erörtert.

Professor Dr. K. Täufel,
Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114—116.

Aus dem Institut für Ernährung und Verpflegungswissenschaft in Potsdam-Rehbrücke.

Verhalten der Saccharose bei technologischen Prozessen.

III. Zuckerbilanz bei Marmeladen.

Von
Kurt Täufel in Gemeinschaft mit Hans Burmeister.

(Eingegangen am 27. April 1949.)

In der vorangehenden[1] Mitteilung II wurde gezeigt, daß bei der Herstellung von Kunsthonig durch saure Hydrolyse von Saccharose neben Spaltung und Zersetzung auch eine gewisse Resynthese durch Bildung von Poly-Glucosen bzw. -Fructosen stattfindet. Es erschien wichtig, die entwickelte differenzierende Untersuchungsmethodik auch auf Marmeladen anzuwenden, bei denen durch das Erhitzen im sauren Milieu ähnliche, wenn auch wegen der Anwesenheit von mannigfachen Begleitstoffen weniger gut überschaubare Versuchsbedingungen gegeben sind.

Zur Untersuchung wurden 6 Proben von Mischmarmeladen bekannter Rezeptur herangezogen, die die in Tab. 1 zusammengestellten Kennzahlen zeigten. Zur Fabrikation sei bemerkt, daß bei Proben 1 und 2

[1] Diese Z. **130**, 47 (1949).

Tabelle 1. *Kennzahlen der untersuchten Mischmarmeladen.*

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 6
Wasser %	37,9	40,7	40,8	39,8	41,3	40,2
Trockensubst. %	62,1	59,3	59,2	60,2	58,7	59,8
Unlösliches %	1,3	1,3	2,0	2,0	1,2	1,2
Extrakt % (refr.)	60,8	50,0	57,2	58,2	57,5	58,6
Asche %	0,8	0,9	0,6	0,8	0,5	0,6
Rohprotein % ($N_2 \times 6{,}25$)	0,8	0,6	0,5	0,6	0,6	0,7
Gesamtsäure % (Äpfelsäure)	0,9	0,8	0,8	1,0	1,1	1,3

Tabelle 2. *Differenzierende Reduktionswirkung der Marmeladenproben.*

Behandlungsart	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %	Probe 4 %	Probe 5 %	Probe 6 %
Reduktion vor Hydrolyse						
R_1	8,6	21,6	37,0	51,8	27,9	43,2
G_1	4,8	11,5	18,4	25,9	14,7	22,1
F_1	3,8	10,1	18,6	25,9	13,2	21,1
Reduktion nach schwacher Hydrolyse						
R_2	56,8	54,2	54,4	53,4	53,1	53,6
G_2	28,7	27,5	27,1	26,6	26,7	27,2
F_2	28,1	26,7	27,3	26,8	26,4	26,4
Reduktion nach stärkerer Hydrolyse [1]						
R_3	57,2	54,6	55,1	54,0	53,6	54,2
G_3	28,7	27,5	27,1	26,6	26,7	27,2
F_3	28,5	27,1	28,0	27,4	26,9	27,0
Reduktion nach starker Hydrolyse [1]						
R_4	57,8	55,4	56,5	55,5	54,7	55,5
G_4	29,0	27,9	27,7	27,4	27,2	27,8
F_4	28,8	27,5	28,8	28,1	27,5	27,7

[1] Die Werte F_3 und F_4 ergeben sich aus der Umrechnung der gefundenen analytischen Reduktionswerte durch Multiplikation mit 1,015 bzw. 1,922. Diese Faktoren sind experimentell ermittelt und berücksichtigen den Verlust an Fructose durch Zersetzung bei stärkerer und starker Hydrolyse; vgl. Mitt. I, diese Z. **129**, 352 (1949).

die Mischung der Fruchtpülpen zunächst im offenen Kessel auf etwa 12% Extrakt eingedampft (Kochzeit 1½ Stunden) und dann nach Zuckerzugabe im Vakuum (70°) rund 25 Minuten erhitzt wurde *(Probe 1)*. Dann erfolgte der Zusatz von Pektin; zusätzliche Kochzeit im Vakuum 20 Minuten *(Probe 2*; Gesamtkochzeit 45 Minuten). Bei Proben 3 und 4 wurde ohne Zusatz von Pektin erst im offenen Kessel 15 Minuten erhitzt *(Probe 3)*, dann Pektin zugesetzt; zusätzliche Kochzeit 15 Minuten *(Probe 4*; Gesamtkochzeit 30 Minuten). Bei Proben 5 und 6 wurde im Vakuum ohne Pektinzugabe 45 Minuten erhitzt *(Probe 5)*, nach Pektinzugabe weitere 10 Minuten *(Probe 6*; Gesamtkochzeit 55 Minuten).

Von den 6 Proben wurden Lösungen hergestellt und reduktometrische Zuckerbestimmungen nach Luff-Schoorl gemäß der Arbeitsweise von C. J. Kruisheer nach differenzierender Hydrolyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Die verwendeten Abkürzungen sind dieselben wie in den Mitteilungen I und II[1], wo alle Angaben über Berechnungen, Korrekturen usw. zu finden sind.

Nach Tab. 4 steigt der Wert für den Gesamtzucker (Invertzucker) mit zunehmender Intensität der Hydrolyse an und nähert sich damit dem

Tabelle 3. *Zunahme an Glucose und an Fructose bei Marmelade in Abhängigkeit von der Art der Hydrolyse.*

	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %	Probe 4 %	Probe 5 %	Probe 6 %
Glucose						
nach schwacher Hydrolyse (G_2—G_1)	23,9	16,0	8,7	0,7	12,0	5,1
nach stärkerer Hydrolyse (G_3—G_2)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
nach starker Hydrolyse (G_4—G_3)	0,3	0,4	0,6	0,8	0,5	0,6
Fructose						
nach schwacher Hydrolyse (F_2—F_1)	24,3	16,6	8,7	0,9	13,2	5,3
nach stärkerer Hydrolyse ($F_3 \cdot 1{,}015$—F_2)	0,4	0,4	0,7	0,6	0,5	0,6
nach starker Hydrolyse($F_4 \cdot 1{,}922$ —$F_3 \cdot 1{,}015$)	0,3	0,4	0,8	0,7	0,6	0,7

[1] Diese Z. **129**, 352 (1949); **130**, 47 (1949).

Tabelle 4. *Zusammensetzung der Marmeladenproben hinsichtlich Gehalt an Zuckerarten.* (vgl. dazu Tab. 1)

	Probe 1 %	Probe 2 %	Probe 3 %	Probe 4 %	Probe 5 %	Probe 6 %
Trockensubstanz	62,1	59,3	59,2	60,2	58,7	59,8
Extrakt (refr.)	60,8	58,0	57,2	58,2	57,5	58,6
Invertzucker, vor der Hydrolyse (R_1)	8,6	21,6	37,0	51,8	27,9	43,2
Saccharose (R_2—$R_1 \cdot 0{,}95$)	45,8	31,0	16,5	1,5	23,9	9,9
Gesamtzucker, berechnet als Invertzucker, nach schwacher Hydrolyse	56,8	54,2	54,4	53,4	53,1	53,6
Gesamtzucker, berechnet als Invertzucker, nach stärkerer und starker Hydrolyse	57,8	55,4	56,5	55,5	54,7	55,5

refraktometrischen Extraktwert, ohne ihn indes zu erreichen. Dies dürfte, abgesehen von dem summarischen, nicht nur den Zucker erfassenden Extraktwert, auch auf Verluste durch Zersetzung zurückzuführen sein.

Das Ansteigen der Reduktionswirkung mit der Verstärkung der Hydrolyse findet seine Aufklärung darin, daß schwerer oder schwer hydrolysierbare Saccharide sich während des Kochprozesses gebildet haben. Über das Ausmaß der Entstehung solcher resynthetischer Produkte unterrichtet Tab. 3. Wie schon früher (vgl. Mitteilungen I und II) berichtet, werden schwerer hydrolysierbare Polyglucosen nicht, wohl aber solche der Fructose erfaßt. Durch starke Hydrolyse aber werden sowohl Polyglucosen wie -fructosen reduktometrisch wirksam. Die Fructose neigt also mehr zur Resynthese als die Glucose; denn es werden bei stärkerer und starker Hydrolyse bei den 6 Proben reduktometrisch erfaßbar insgesamt 0,3, 0 4, 0,6, 0,8, 0,5 bzw. 0,6% an Polyglucosen und 0,7, 0,8, 1,5, 1,3, 1,1 bzw. 1,3% an Polyfructosen. Diese Werte stehen größenordnungsmäßig im Einklang mit den bei Kunsthonig gefundenen.

Diese Ergebnisse lehren wiederum, daß eine exakte Analyse von Marmelade die Anwesenheit von schwerer und schwer hydrolysierbaren Polyglucosen und -fructosen berücksichtigen muß.

Von Interesse dürfte noch die Feststellung sein, daß die Bilanz hinsichtlich der Menge der Zuckerarten, was in den üblichen Analysen

keinen Ausdruck findet (Tab. 1), bei den verschiedenen Proben sehr unterschiedlich ausfällt. Die Gehalte an Invertzucker bzw. Saccharose schwanken nach Tab. 4 innerhalb sehr weiter Grenzen: Während das Fertigprodukt Probe 2 noch 31,0% Saccharose bei 21,6% Invertzucker enthält, liegen die analogen Werte bei Probe 4 bei 1,5% bzw. 51,8%. Solche Unterschiede müssen sich im Charakter der Marmelade auswirken.

Experimenteller Teil.

Die Analysen wurden nach der in den Mitteilungen I und II angegebenen Arbeitsweise durchgeführt, indem eine Stammlösung (50,00 g Marmelade in 500 ml Wasser), auf 50 ml mit 5 ml Salzsäure (30%ig) versetzt, einmal 10 Minuten lang bei 68—70° C (R_2, G_2, F_2), zum andern 3 Stunden lang bei 68—70° C (R_3, G_3, F_3) und schließlich 1 Stunde lang im siedenden Wasserbad hydrolysiert wurde. Die nach Luff-Schoorl gefundenen Zahlenwerte stellen Prozente an Invertzucker, Glucose bzw. Fructose dar. Die Abkürzungen R, G, F wurden bereits erläutert.

Wie in Mitteilung II erläutert, tritt bei Ermittlung der Fructose nach jodometrischer Oxydation der Glucose auch bei den Marmeladen Jodoformbildung ein. Dies zwingt zur Erhöhung der Menge an Jodjodkaliumlösung, wenn abwegige Ergebnisse vermieden werden sollen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß wie bei Kunsthonig so auch bei Marmelade der Fabrikationsprozeß neben Hydrolyse und geringfügiger Zersetzung der Saccharose eine gewisse Resynthese von Polyglucosen bzw. -fructosen im Gefolge hat, die erst bei starker Hydrolyse reduktometrisch erfaßbar sind.

2. Die Resynthese betrifft die Fructose stärker als die Glucose.

3. Aus den experimentellen Erfahrungen werden die Folgerungen für die exakte Zuckeranalyse bei Marmeladen gezogen.

4. Die untersuchten Marmeladen schwanken hinsichtlich ihres Gehaltes an Saccharose bzw. Invertzucker innerhalb sehr weiter Grenzen.

Professor Dr. K. Täufel,
Potsdam-Rehbrücke, Straße der Freiheit 114—116.

Kurze Mitteilung.

Aus dem Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie Frankfurt/M.

Eine einfache colorimetrische Phosphatase-Bestimmung.

Von

HEINZ JANECKE und WILLIBALD DIEMAIR.

(Eingegangen am 24. Oktober 1949.)

Bei der Untersuchung von *Hafer-* und *Milchphosphatase* hat sich folgende einfache Arbeitsmethode besonders zum qualitativen Nachweis gut bewährt.

Bei Phosphatasebestimmungen gilt als Maß der Aktivität die Zunahme des anorganischen Phosphors. Dies birgt gewisse Fehlerquellen in sich, da die abgespaltenen Phosphatmengen oftmals recht klein sind. Aus diesem Grunde ist auch die Verwendung von Phosphatpuffer nicht möglich. Diese Rücksichtnahme ist bei den colorimetrischen Verfahren nicht erforderlich, wo ein Substrat gewählt wird, aus dem durch Phosphataseeinwirkung ein Stoff abgespalten wird, der sich colorimetrisch bestimmen läßt. Besonders bewährt hat sich das Dinatriumphenylphosphat, das z. B. zur Bestimmung der Milch- und Blutplasmaphosphatase verwandt wird. Man bestimmt in diesem Fall das freiwerdende Phenol mit Hilfe von 2,6 Dibromchinonchlorimid. Es bildet sich ein blauer Farbstoff, Dibromindophenol. Man kann das Phenol auch nach einer anderen Methode bestimmen.

In seinem Buch „Chemistry and methods of enzymes" erwähnt J. B. SUMNER, daß C. HUGGINS und P. TALALAY [1] Phenolphthaleinphosphat-Natrium als Substrat verwendeten. Diese Methode wurde von uns mit gutem Erfolg — über deren Ergebnisse werden wir an anderer Stelle berichten — bei Untersuchungen an Hafer- und Milchphosphatase verwendet. Das Phenolphthaleinphosphat-Natrium wurde aus Phosphoroxydchlorid und Phenolphthalein bei Gegenwart von Pyridin synthetisiert. Es stellt ein weißes, schwach körniges, leicht hygroskopisches Pulver dar. Zur Untersuchung wurde so vorgegangen, daß das Phenolphthaleinphosphat-Natrium in der Pufferlösung aufgelöst wurde. Es eignet sich nicht ein jeder Puffer, da manche bereits die Verbindung zu spalten vermögen, was sich im alkalischen Milieu an dem sofortigen Auftreten der roten Farbe zu erkennen gibt. Zu einem Ansatz wurden 5 ml Puffer benutzt, die 3 mg Phenolphthaleinphosphat-Natrium enthielten. Bei fast allen Versuchen reichte eine Inkubationszeit von einer Stunde aus. Mit dieser Methode wurde das Wirkungsoptimum der betreffenden Phosphatasen bestimmt und bei der Haferphosphatase bei $p_H = 5{,}4$ gefunden. Dieses p_H-Optimum ist sehr charakteristisch. Bei

[1] J. Biol. Chem. **159**, 399 (1945).

$p_H = 5{,}4$ werden 60,8% der Testlösung gespalten, bei $p_H = 5{,}2$ 47,2% und bei $p_H = 5{,}8$ 18,9%. Die Wirkung der Haferphosphatase setzt schnell ein, steigt nach etwa 15 min gradlinig an, um nach etwa 105 min etwas nachzulassen. Nach 105 min wird eine 80%ige Spaltung erreicht. Mit demselben Substrat wurde die Kinetik der Spaltung untersucht. Mit 0,5 ml der Testlösung wurden 11,7% Spaltung, mit der doppelten Menge 24% und mit 1,5 ml 35,5% erreicht. Es besteht eine Proportionalität zwischen der Enzymmenge und der Wirksamkeit. Die Bestimmung der Phosphatase läßt sich im sauren und im alkalischen Milieu durchführen. Das Wirkungsoptimum der Milchphosphatase liegt im alkalischen Gebiet bei $p_H = 9{,}7$. Mit entsprechend eingestellter Pufferlösung ($p_H = 9{,}7$) gelingt es einwandfrei kurzzeiterhitzte und nicht erhitzte Milch voneinander zu unterscheiden. Die Milchphosphatase wird bei 70° C zerstört. Mit Hilfe dieser Methode läßt sich schneller als mit anderen Phoaphatasereaktionen eine Kurzzeiterhitzung von 71—74° C mit Sicherheit nachweisen.

Professor Dr. Dr. W. Diemair, (16) Frankfurt/M, Paul-Ehrlichstr. 40,
Universitätsinstitut für Lebensmittelchemie.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

A. Kurtenacker. A. Eichler. O. Sauter.

Literatur. R. Klement: *Die chemische Verbindung,* Eine Einführung in die Chemie. 147 Seiten. CES-Bücherei, Band 12. Verlag Curt E. Schwab, Stuttgart 1949. Ladenpreis DM. 4,80.

Das Büchlein wendet sich in erster Linie an den naturwissenschaftlich interessierten Laien und sucht ihm die Erscheinungen der chemischen Bindung und des Aufbaus der chemischen Verbindungen aus den Atomen verständlich zu machen. Mit großem pädagogischen Geschick gelingt es Professor Klement aus seiner großen Lehrerfahrung heraus, den spröden Stoff in fesselnder Form darzustellen und dabei hohes wissenschaftliches Niveau zu halten.

Der Stoff ist in vier Abschnitte gegliedert. Der erste Abschnitt behandelt das periodische System und damit in Zusammenhang den Bau der Atome und die Isotopie, er bringt dann eine kurze Übersicht über die Eigenschaften der Elemente und über ihre Verteilung auf der Erdoberfläche. Im zweiten Abschnitt „Die chemische Verbindung" wird zunächst die Bildung der Moleküle aus Atomen erläutert, es folgen die Grundgesetze über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen, dann Kapitel über die Wertigkeit, die chemische Gleichung und das stöchiometrische Rechnen. Der dritte Abschnitt führt in die Erscheinungen und Vorgänge in Lösungen ein (osmotischer Druck, elektrolytische Dissoziation, Elektrolyse, Spannungsreihe, Oxydation und Reduktion, Energieumsatz bei chemischen Reaktionen). Der vierte Abschnitt endlich umfaßt die verschiedenen Arten der chemischen Bindung.

Das Werk kann auch dem Chemiestudenten und dem Chemiker zur Auffrischung ihrer Kenntnisse bestens empfohlen werden.

G. Lehmann: *Die Wasserstoffionenmessung.* Eine erste Einführung Dritte, umgearbeitete Auflage. VI, 138 Seiten mit 62 Abbildungen im Text. Gr.-8°. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1948. Preis geb. DM. 13,50.

Das Büchlein ist vorwiegend für Mediziner und Biologen geschrieben, die sich autodidaktisch in das Gebiet der p_H-Messung einarbeiten müssen. Demnach ist das Thema möglichst einfach ohne Zuhilfenahme mathematischer Ableitungen behandelt.

Im ersten Teil wird der Begriff der Wasserstoffionenkonzentration sehr klar und anschaulich erläutert. Die Überschriften der einzelnen Abschnitte in diesem Teil lauten: Theoretische Grundlagen (das Wasser, die Lösung, die elektrolytische Dissoziation), die Wasserstoffionenkonzentration, die Pufferung, die hydrolytische Spaltung, die statistische Natur und die Grenzen physikalisch-chemischer Betrachtungsweise. Der zweite Teil betrifft die Messung der Wasserstoffionenkonzentration mit ein- und zweifarbigen Indikatoren, der dritte Teil die elektrometrische Bestimmung mit der Wasserstoffelektrode, der Glaselektrode, der Chinhydron- und Antimonelektrode.

Das Büchlein wendet sich, wie gesagt, in erster Linie an Mediziner und Biologen. Doch wird es auch dem Chemiker, der mit der Materie vertraut ist, manche Anregung bieten.

E. Schmidt, J. Gadamer, F. v. Bruchhausen: *Anleitung zur qualitativen Analyse.* 14. Auflage, bearbeitet von F. v. Bruchhausen. VIII, 109 Seiten mit 8 Tabellen. 8°. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Ladenpreis: DM. 7,50.

Die neue Auflage der beliebten und viel benutzten Einführung in die qualitative Analyse ist ein im wesentlichen unveränderter Abdruck der 13. Auflage, die wiederum gegenüber der 12. Auflage[1] keine grundlegenden Änderungen aufwies. Das Büchlein bedarf keiner besonderen Empfehlung, es gehört zu den bewährten Leitfäden im Praktikantenunterricht.

Ludwig Medicus: *Kurze Anleitung zur technisch-chemischen Analyse.* Vierte, vollständig umgearbeitete Auflage, bearbeitet von H. Reuther. XII, 216 Seiten mit 50 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1949. Preis brosch. DM. 9.—.

In einer Anleitung zur technisch-chemischen Analyse, die den Umfang eines Laboratoriumsbüchleins nicht überschreiten soll, macht die Auswahl des Stoffes die größten Schwierigkeiten. Diese Auswahl wurde von dem Bearbeiter der dritten Auflage[2], H. Töpelmann, so zweckentsprechend getroffen, daß der Herausgeber der vorliegenden Auflage, Dr. rer. nat. habil. Hellmuth Reuther, daran nichts Grundlegendes zu ändern hatte. Ihrer zunehmenden Bedeutung entsprechend wurden jedoch einige Kapitel (Colorimetrie, Gasanalyse usw.) wesentlich erweitert oder ganz neu geschrieben; die Verfahren der Untersuchung von Tonwaren, Mörtel und Glas konnten weggelassen werden, da die Silicatanalysen, die die Grundlage dieser Bestimmungen bilden, in gewichtsanalytischen Lehrbüchern ausführlich behandelt sind.

Der gesamte Stoff ist in drei Teile eingeteilt. Der erste Teil umfaßt die Probenahme, die Untersuchungsmethoden des Wassers, der festen und flüssigen Brennstoffe, der Schmiermittel sowie ein Kapitel über

[1] Vgl. diese Z. **114**, 426 (1938).
[2] Vgl. diese Z. **87**, 213 (1932).

Gasanalyse. In diesem sind an Stelle der kaum noch benutzten Bunte-Bürette automatische Rauchgasprüfer, Interferometer und die Heizwertbestimmung beschrieben. Im zweiten Teil werden die Methoden der Colorimetrie, der WINKLERschen gewichtsanalytischen Schnellverfahren und der Gasvolumetrie behandelt, im dritten Teil folgen die Untersuchungsmethoden der Erze, Metalle und Düngemittel. In einem Anhang werden die Vorrichtungen zur technischen Temperaturmessung und die Verfahren zur pH-Messung gebracht.

W. LANGENBECK: *Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten.* Zweite Auflage. VIII 136 Seiten mit 8 Textabbildungen. Gr.-8°. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949.

Die erste Auflage der vorliegenden Monographie erschien im Jahre 1935[1]. Seither hat das hier behandelte Thema — unter wesentlicher Mitarbeit von LANGENBECK und seiner Schule — so bedeutende Fortschritte gemacht, daß das Buch vollständig umgearbeitet werden mußte. Nach einer kurzen Einleitung wird eine Übersicht über die bisher bekannten Reaktionen organischer Katalysatoren gebracht, die in Hauptvalenzkatalysen und in organische Metallkomplexkatalysen unterteilt werden. Die zweite Hälfte des Buches enthält u. a. die Abschnitte Kinetik, Beziehungen zwischen Konstitution und Wirksamkeit, Spezifität, Beziehungen zwischen organischen Katalysatoren und Fermenten, technisch brauchbare organische Katalysatoren (in erster Linie Vulkanisationsbeschleuniger), unvollständig untersuchte Katalysen und Katalysen mit unbekanntem Mechanismus. In einem besonderen praktischen Teil werden Arbeitsvorschriften für die Durchführung der Messungen und für die Darstellung einzelner verwendeter Stoffe gegeben.

Das Werk kann jedem, der sich über das Gebiet der organischen Katalysatoren orientieren will, bestens empfohlen werden.

Schweißen und *Schneiden* ist der Titel einer neuen Zeitschrift, die soeben im Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, als Organ des Deutschen Verbandes für Schweißtechnik e.V. erscheint. Herausgeber ist Prof. Dr.-Ing. HELMUT KOCH, Technische Hochschule Hannover. Die Zeitschrift bringt Originalaufsätze, ausführliche Referate besonders über das ausländische Schrifttum, Buchbesprechungen, Patentmitteilungen usw. A. KURTENACKER.

Ein Instrument zur vollautomatischen kontinuierlichen Titration haben P. A. SHAFFER JR., A. BRIGLIO JR. und J. A. BROCKMAN JR.[2] entwickelt. Das Instrument war für den Zweck der laufenden Prüfung von Luft auf den Kampfstoff Senfgas gedacht, sein Prinzip scheint aber einer allgemeinen Anwendung fähig zu sein.

---

[1] Vgl. diese **Z. 103, 121 (1935).**

[2] Analytic. Chemistry **20**, 1008 (1948). (Vgl. dazu diese Z. **129**, 386 (1949) D. Ref.)

Der Grundgedanke ist, daß der reagierende Stoff, im vorliegenden Falle Brom, nach Maßgabe des Verbrauchs im Titriergefäß entwickelt wird. Dies geschieht durch anodische Oxydation eines Bestandteiles der Absorptionsflüssigkeit (3 n Schwefelsäure mit 0,05 n Kaliumbromid), wobei die hierzu jeweils gebrauchte Stromstärke automatisch registriert wird. Die den Strom liefernde elektrische Anordnung wird durch eine Meßelektrode gesteuert. Diese löst bei jeder Änderung einer bestimmten, sehr niedrigen Konzentration an elementarem Brom im Elektrolyten, d. h. in der Absorptionsflüssigkeit, eine entsprechende Änderung der Elektrolysierstromstärke aus, bis wieder die eingestellte Bromkonzentration erreicht ist. A. Eichler.

Für eine Reihe oxydimetrischer Titrationen ist nach Mitteilung von Bh. S. V. Raghava Rao[1] der bei argentometrischen Bestimmungen bewährte Indikator *Rhodamin 6 G* geeignet. Der Farbstoff wird durch Cer(IV)-sulfat reversibel unter gleichzeitigem Erlöschen der Fluorescenz, durch Kaliumpermanganat irreversibel oxydiert. Gute Ergebnisse bei scharfen Umschlagspunkten werden in etwa 2 bis 4 n mineralsauren Lösungen erhalten. Unter Verwendung von 0,1%iger Indikatorlösung lassen sich mit 0,05 n Cer(IV)-sulfatlösung z. B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-chlorid, Kaliumeisen(II)-cyanid und Wasserstoffperoxyd gut bestimmen. Für Titrationen von Oxalsäure, arseniger und antimoniger Säure mit Cer(IV)-sulfat ist Rhodamin 6 G nicht geeignet, auch kann der Farbstoff nicht in Gegenwart von Quecksilber(I)- oder -(II)-chlorid verwendet werden; dagegen hindert die Anwesenheit von Oxalsäure oder Arsensäure seine Verwendung bei der Titration von Eisen(II)-salzen mit Cer(IV)-sulfat nicht. A. Eichler.

Ein Titrationsverfahren mit Cer(IV)-sulfat in Gegenwart von Bromid, das sich z. B. für die Bestimmung der *Bromzahl* eignet, gibt V. Sinn[2] an. Dazu werden 50 ml einer Kaliumeisen(II)-cyanidlösung, welche ein Alkalibromid enthält, mit 50 ml Wasser, 1 bis 2 Tropfen o-Phenanthrolin-Indikatorlösung und 5 bis 10 ml 5 n Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt. Dann titriert man mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung. Bei der Bestimmung der Bromzahl sollen 150 ml Gesamtlösung 10 ml 5 n Säure enthalten. Das Cer(IV)-sulfat vertritt bei dieser Methode die Mischung Kaliumbromat und Kaliumbromid, das Kaliumeisen(II)-cyanid das Natriumarsenit in dem üblichen Verfahren. Beim Titrieren im direkten Sonnenlicht fallen die Resultate um 0,05 bis 0,1% zu hoch aus. A. Eichler.

p_H-Bestimmung. Je. Ss. Choroschaja[3] beschreibt ein colorimetrisches Gerät zur p_H-Bestimmung, das aus einem Holzkasten mit Milch-

[1] Current. Sci. **16**, 378 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **119**, II, 1217 (1948).
[2] Ann. chim. anal. **28**, 166 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 53 (1947).
[3] Papier-Industrie (USSR.) **22**, Nr. 3, 40 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad. Verl.) **119**, II, 523 (1948).

glasplatte besteht, auf der in 2 Skalen die Farbtöne von 12 Indikatoren nach der sauren und alkalischen Seite hin angeordnet sind. Nach Zugabe der Indikatorlösung wird mittels eines Drehknopfes für jede Skala die Nummer des entsprechenden Indikators eingestellt. Je. Ss. Choroschaja[1] empfiehlt auch ein „Bleistift-Colorimeter". Die 6 Indikatorstifte und die 6 paarweise zusammengefaßten Farbskalen umfassen den p_H-Bereich von 1,2—12,6. Man bringt einen Tropfen der zu prüfenden Lösung auf ein Filtrierpapier, fährt mit dem Farbstift darüber und vergleicht mit der Farbskala. Noch bessere Ergebnisse erhält man, wenn man auf einer kleinen Mattglasscheibe mit einer Cavernentiefe von 20 μ einen Strich macht und dann die Probelösung auftropft. Bei Vergleichen mit den mit der Glaselektrode gemessenen Werten stellte die Verfasserin bei den untersuchten gut gepufferten Lösungen Fehler bis 0,2 p_H-Einheiten fest.

Eine spektrophotometrische p_H-Bestimmung beschreibt M. F. Iwanowa[2]. Für verschiedene Indikatoren (Alizaringelb, Methylorange und Kresolrot) werden die spektrophotometrischen Charakteristiken aufgenommen und dann die Absorptionsintensitäten für monochromatisches Licht an den Höchstwerten (bei zweifarbigen Indikatoren 2 Maxima) in verschiedenen Puffermischungen verglichen. Der Vorteil liegt in der nur einmal aufzustellenden Eichkurve für jede beliebige spätere Messung und darin, daß man auch gefärbte Lösungen messen kann. Die Methode zeigt gegenüber der elektrometrischen Messung nur Abweichungen bis 0,03 p_H-Einheiten, während die normale colorimetrische Methode Abweichungen bis 0,1 Einheiten aufweist.

J. M. Klotz und F. Marian Walker[3] maßen die Verschiebung und die Abschwächung der Intensität der Extinktionsmaxima von Indikatoren durch Serumalbumin. Die Verfasser stellen fest, daß die Verschiebung der Wellenlänge der Maxima gering ist, dagegen ist die Herabsetzung der Intensität sehr erheblich und zwar in gepufferten Lösungen bei p_H-Werten, wo Protein und Farbstoffe negative Ladungen aufweisen. Es ergeben sich damit sehr verschiedenartige Ursachen für den Einfluß von Eiweißstoffen auf die colorimetrische p_H-Bestimmung. In gepufferten Lösungen erscheint es möglich, daß das Farbstoff-Ion mit dem eine Ladung tragenden Amin in Reaktion tritt. Weiter wäre daran zu denken, daß eine Adsorption des Farbstoff-Ions an das entgegengesetzt geladene Protein eintritt oder bei gleichsinniger Ladung eine Komplexbildung. Auch eine Änderung des Aktivitätskoeffizienten des Farbstoff-Ions wurde schon festgestellt und eine Verschiedenheit des p_H-Wertes an der Oberfläche und im Innern der Lösung.

---

[1] Papier-Industrie (USSR.) **22**, Nr. 4, 36 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad.-Verl.) **119**, I, 381 (1948).

[2] J. analyt. Chem. (USSR.) **2**, 219 (1947); durch Chem. Zbl. (Verl. Chemie) **119**, I, 217 (1948).

[3] J. physic. colloid Chem. **51**, 666 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad.-Verl.) **119**, I, 382 (1948).

Die Verwendung der Glaselektrode zur kontinuierlichen selbsttätigen p_H-Kontrolle beschreibt K. Schwabe[1]. Entsprechende Kontakte regeln Zu- und Ablauf der zu messenden Flüssigkeit und nach einer gewissen Periode wird selbsttätig eine Kontrollmessung mit einer Pufferlösung zwischengeschaltet.

Verschiedene Typen von Installationen zur automatischen p_H-Kontrolle von Wasser und sauren wie alkalischen Abwässern werden von R. T. Sheen[2] angegeben.

G. A. Perley und J. B. Godshalk[3] verwenden zur elektrometrischen p_H-Messung eine Elektrode mit nichtporösem, dichtem Iridiumüberzug, der durch mehrere dünne galvanische Niederschläge erzeugt wird und der frei sein muß von eingeschlossenem Wasserstoff. Die Lösung darf Sauerstoff aber keinen Wasserstoff enthalten. Kupfer-, Silber-, Lithium-, Natrium- und Kalium-Ionen stören nicht. Die Elektrode hat in Berührung mit der Lösung gegen die Kalomelelektrode bei $p_H = 0$ ein Potential von $+ 0{,}7$ Volt und bei $p_H = 14$ von $- 0{,}1$ Volt. Die Temperatur der Lösung kann zwischen 0° und 100° schwanken.

Über Erfahrungen in der p_H-Messung mit der Philips-Apparatur G M 4491 speziell auf dem Gebiet der Textilindustrie berichtet H. H. Kors [4]. Nach einer Besprechung der Theorie und Praxis der p_H-Messung mit sämtlichen Meß- und Bezugselektroden, mit dem Kompensations- und dem Röhrenpotentiometer folgt die Beschreibung der oben genannten Apparatur, einem Röhrenpotentiometer. Sie verwendet vorzugsweise eine dickwandige Glaselektrode. Die Apparatur hat eine dreistufige Schaltung zur Schonung des Nullinstrumentes, eines Kathodenstrahlindikators, eine Kompensation von Asymmetriepotentialen und Temperaturkorrekturen.

J. J. Lingane[5] schlägt eine gesättigte Kaliumbitartratlösung als p_H-Standard zur Eichung von p_H-Meßinstrumenten vor. Die bei 25° gesättigte Lösung ist 0,034 molar und hat einen p_H-Wert von $3{,}57 \pm 0{,}02$ bei 25°. Der Verdünnungseffekt ist so gering, daß jede bei über 10° gesättigte Lösung auf 25° gebracht, einen Fehler innerhalb der Grenze von 0,02 hat. Der Temperaturkoeffizient wurde nicht genau bestimmt, wird aber wahrscheinlich nahezu der gleiche sein wie bei einer 0,05 molaren Kaliumbiphthalatlösung ($+ 0{,}0014$ Einheiten pro Grad in der Nähe von 25°), er ist also für praktische Zwecke zu vernachlässigen. Als Vorteile gegenüber der Kaliumbiphthalatlösung werden angegeben: Leichte, rasche Herstellung, bessere Haltbarkeit und größere Pufferungskapazität, d. h. geringere Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen.

---

[1] D. R. P. 748026 (1944); durch Chem. Zbl. **116**, II, 150 (1945).
[2] Ind. eng. Chem., Ind. Edit. **39**, 1433 (1947).
[3] A. P. 2416949 (1947); durch Chem. Zbl. (Akad.-Verl.) **118**, 1311 (1947).
[4] Melliand Textilber. **27**, 132, 164, 203, 239 (1946); durch Chem. Zbl. (Verl. Chemie) **118**, II, 273 (1947).
[5] Analytic. Chemistry **19**, 810 (1947).

J. L. Gabbard [1] untersuchte die Abhängigkeit des „Salzfehlers" der Chinhydronelektrode vom p_H-Wert mit Hilfe potentiometrischer p_H-Messungen. Der „Salzfehler" steigt in schwach gepufferten Lösungen ($MgSO_4$-, KCl-Lösungen) oberhalb von p_H 5,5 rasch an. Man kann also die Chinhydronelektrode über p_H 6 nicht anwenden. Die beste Erklärung für die p_H-Abhängigkeit ist, daß das Hydrochinon an der Säure-Basenreaktion teilnimmt. Bei niedrigen p_H-Werten ($p_H < 5$) ist der Salzfehler konstant und unabhängig von der Wasserstoff-Ionenkonzentration.

P. Lederle [2] empfiehlt die Verwendung der Antimonelektrode zur Messung des Ausgangs-p_H-Wertes von Böden, da sie gestattet, den Boden-p_H-Wert in 0,1 n Kaliumchloridlösung zu bestimmen und anschließend sofort in derselben Probe nach Zusatz von Calciumacetatlösung den neuen p_H-Wert mit der Chinhydronelektrode, der die Möglichkeit zur Bestimmung des Kalkbedarfs nach P. Schachtschabel [3] gibt. P. Lederle verwendet die Antimontauchstabelektrode und das Spezial-Antimonbetriebsionometer der Fa. Lautenschläger, München. Nach Angaben des Verfassers erreicht man eine Genauigkeit von 0,1 p_H-Einheiten und eine ausreichende Übereinstimmung mit den mit der Chinhydronelektrode gemessenen Werten. Aus Ersparnisgründen kann man zur Bestimmung des Ausgangs-p_H eine Aufschlemmung in 0,1 n Kaliumchloridlösung verwenden, da die so gefundenen Werte mit den in n Kaliumchloridlösung gemessenen genügend übereinstimmen.

Bestimmung des Ausgangs-p_H: Man übergießt in einem Glasfläschchen von 50 ml Inhalt 10 g Feinboden mit 20 ml 0,1 n Kaliumchloridlösung, schwenkt nach $^1/_2$ Stunde und nach $^3/_4$ Stunden um und mißt frühestens nach einer Stunde den p_H-Wert in der aufgewirbelten Suspension mit der Antimonelektrode. Die Ablesung des Potentials erfolgt jeweils nach einer Minute. Diese Messung erfolgt zweckmäßig vormittags, da die Acetatsuspension über Nacht stehen muß. Diese wird allerdings nur angesetzt, wenn das Ausgangs-p_H unter dem gewünschten Wert liegt, also bei reinen Sandböden unter 6,0, bei mittleren Böden unter 6,5 und bei schweren Böden unter 7,0.

Bestimmung des p_H-Wertes der Acetatsuspension: Zu der wie oben gemessenen Probe fügt man nunmehr 10 ml einer 3 n Calciumacetatlösung zu, schwenkt jede Stunde einmal um und nochmals am anderen Morgen. Nach Zusatz von Chinhydron und kurzem Umschütteln liest man nach $^1/_2$ Minute den p_H-Wert ab mit einer Genauigkeit von 0,05 p_H-Einheiten.

Weiter wird eine Tabelle angegeben zur Errechnung des Kalkbedarfs zur Aufkalkung schwerer Böden auf p_H 7,0 und zwei Tabellen zur Umrechnung des so ermittelten Kalkbedarfs zur Aufkalkung mittlerer Böden auf p_H 6,5 und leichter Böden auf 6,0, bei Kenntnis des Ausgangs-p_H-Wertes.

---

[1] J. Amer. Chem. Soc. **69**, 533 (1947).
[2] Z. Pflanzenernähr., Düngung u. Bodenkunde, **40**, 159 (1948); **41**, 6 (1948).
[3] Bodenkunde und Pflanzenernährung, **25**, 37 (1941).

J. Reinhold[1] prüfte die Möglichkeit der Verwendung von Kochsalzlösung an Stelle von Kaliumchloridlösung zur elektrometrischen p_H-Bestimmung in Böden mit der Chinhydronelektrode. Versuche mit verschiedenen Bodentypen lieferten sowohl bei der einfachen p_H-Messung als auch bei der Kurztitration mit Natronlauge nach Goy-Roos in Aufschlemmung mit Kochsalzlösung dieselben Werte wie mit Kaliumchloridlösung, so daß keine Bedenken bestehen, bei zeitweiligem Mangel an Kaliumchlorid Kochsalz zu verwenden.

P. Schachtschabel[2] untersucht die Verwendbarkeit von Glas- und Antimonelektrode zur Messung des p_H-Wertes von Böden, da er bei vielen Böden feststellte, daß bei der Messung mit der Chinhydronelektrode das Potential nicht gleich konstant ist, sondern sich im Verlauf einiger Minuten so stark ändert, daß der gemessene p_H-Wert in einer Minute oft um eine ganze p_H-Einheit ansteigt. Da man aber insbesondere bei Serienbestimmungen nur in extremen Fällen feststellen wird, ob es sich um eine langsame Potentialeinstellung oder um eine Veränderung des Chinhydrons durch reduzierende Stoffe oder Mangan handelt, birgt diese Messung immer einen großen Unsicherheitsfaktor in sich. Auch bei rascher Ablesung 10 bis 20 Sekunden nach Zugabe des Chinhydrons ergaben vergleichende Messungen mit der Glaselektrode manchmal richtige und manchmal vollkommen unbrauchbare Chinhydronwerte. Die Glaselektrode liefert dagegen nach den Versuchen des Verfassers immer zuverlässige Werte, auch wenn man nicht die gesamte Suspension sondern nur die überstehende Lösung mit der feinsten Trübung in das Meßgefäß gibt. An Stelle der Glaselektrode kann auch ein einfacher Antimonstab als Elektrode in Verbindung mit dem „Ionometer" verwendet werden. Die Elektrode taucht in die kräftig aufgewirbelte Suspension ein. Die mit der Antimonelektrode erhaltenen Zahlen liegen im p_H-Bereich 4 bis 8 um 0,4 p_H-Einheiten höher als die Glaselektrode-Werte. Nach jeweiligem Abzug von 0,4 stimmen sie aber mit den mit der Glaselektrode gemessenen Zahlen gut überein.

Über die p_H-*Messung an Adsorptionsmitteln* berichten G. Hesse und O. Sauter[3]. Gemessen wurden Aluminiumoxyde verschiedener Herkunft und Behandlung, auch sauer gestellte, ferner Silicagel, Permutit, Glimmer, Talk, Fullererde, Floridin XXF, Frankonit KL, Bleicherde, Fasergips, Calciumcarbonat p. a. und Wofatit K. In Adsorptionsmittel-Suspensionen genügender Konzentration erhält man mit der Platin-Wasserstoff- und der Glaselektrode übereinstimmende, konzentrationsunabhängige p_H-Werte, die gut reproduzierbar sind.

Die Chinhydronelektrode ergab demgegenüber Fehler von $+0{,}8$ bis $-0{,}5$ p_H-Einheiten, die durch die Verschiebung des Verhältnisses von Chinon zu Hydrochinon durch das unterschiedliche Adsorptionsverhalten und im alkalischen Gebiet durch die verschieden rasche Zer-

[1] Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, **42**, 139 (1948).
[2] Z. Pflanzenernährung, Düngung und Bodenkunde, **40**, 161 (1948).
[3] Angew. Chemie **61**, 24 (1949).

setzung der beiden Komponenten des Chinhydrons zu erklären sind. Bei der Messung mit Indikatorfarbstoffen in Suspensionen ergaben sich oft erhebliche Fehler, da die Farbstoffe als Säuren oder Basen oft selbst der Austauschadsorption unterliegen oder durch echte Adsorption Farbänderungen auftreten können. Bei der Messung mit Indikatorpapieren wurden zwar häufig gute Werte gefunden, doch kamen auch aus oft unkontrollierbaren Gründen Fehler bis 1,5 p_H-Einheiten vor. Auch bei den WULFFschen Indikatorfolien wurden Fehler bis 1,2 Einheiten beobachtet, die unter anderem auf den Einfluß der Luft auf die mit der schwach gepufferten Lösung durchfeuchtete Folie zurückgeführt wurden, wie auch bei Messungen von Filtraten durch die äußerst geringe Pufferung der Auszüge trotz zeitraubender Vorsichtsmaßregeln nicht immer richtige Werte erhalten wurden. Der p_H-Wert von Pufferlösungen wird durch Zugabe von Adsorptionsmitteln stark verschoben. Auf die Bedeutung dieser Befunde für die p_H-Messung des Ackerbodens wird mehrfach hingewiesen.

Gemessen wurde mit dem „Jonometer" der Fa. Lautenschläger und als Glaselektrode diente ein Kölbchen von Schott und Gen., Jena, das innen versilbert und mit einem Füllmaterial ausgegossen war. Messung mit der Wasserstoffelektrode: 1 bis 2 g des Adsorptionsmittels werden in einem Becherglas (50 ml, hohe Form) in 5 ml destilliertem Wasser suspendiert und unter häufigerem Umschwenken zugedeckt längere Zeit, womöglich über Nacht, stehengelassen. Nach dem Absitzen wird das Meßaggregat in die überstehende Lösung eingetaucht. Es besteht aus der Kalomelelektrode mit Kaliumchloridheber, dem platinierten Platinblech mit Wasserstoffzuführung und einem Thermometer. Vor dem Eintauchen wird es in einer bekannten Pufferlösung mit Wasserstoff gesättigt und zugleich die Schaltung überprüft; bei der raschen Übertragung wird es sorgfältig mit destilliertem Wasser abgespült, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Dieser soll 4 bis 5 kleine Blasen pro Sekunde betragen und muß das Blech dauernd gut einhüllen.

Messung mit der Glaselektrode: In ein Becherglas (250 ml, niedrige Form) taucht ein Flügelrührer bis hart an den Boden. Man füllt 100 ml destilliertes Wasser und 5 g Adsorbens ein und taucht dann die Glaselektrode, den Heber der Bezugselektrode und ein Thermometer in die Flüssigkeit ein. 4 bis 5 Minuten nach Anstellen des Rührwerkes wird bei laufendem Rührer das Potential abgelesen und an Hand einer Eichkurve der p_H-Wert ermittelt.

Messung mit der Chinhydronelektrode: In einem Becherglas (50 ml, hohe Form) werden 2 g Adsorbens in 5 ml destilliertem Wasser unter öfterem Umschütteln 12 Stunden digeriert, dann nach Zugabe von 50 mg Chinhydron 10 Sekunden lang kräftig geschüttelt. Hierauf taucht man Elektrode, Heber der Kalomelelektrode und Thermometer ein und beginnt nach 40 bis 50 Sekunden mit der Messung, so daß nach 60 Sekunden ein zuverlässiger Wert abgelesen werden kann.

O. SAUTER.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Kurtenacker. F. Meyer-Wildhagen. A. Eichler. H. Freytag.

Literatur. A. Cohén: *Rationelle Metallanalyse. Ausgewählte chemische Analysenmethoden für Aluminiumlegierungen, Bleilegierungen, Kupferlegierungen, Magnesiumlegierungen, Zinklegierungen, Zinnlegierungen.* IX, 404 Seiten mit 29 Figuren und 54 Tabellen. Verlag Birkhäuser, Basel 1948. Preis in Ganzleinenband S. Fr. 46,—.

Das Werk, aus der umfassenden Erfahrung des Verfassers heraus geschrieben, enthält ausschließlich Methoden, die von Cohén selbst nachgeprüft wurden. Einzelne Verfahren sind in dem Buch erstmalig veröffentlicht. Bei jedem Verfahren macht der Verfasser ausführliche Angaben über den Einfluß der Lösungskomponenten, die Fehlerquellen, die erzielbare Genauigkeit. Wo bekannte Verfahren modifiziert wurden, begründet der Verfasser die neue Arbeitsweise im einzelnen. Für viele Bestimmungen sind Schiedsmethoden und Schnellmethoden angegeben. Bei den ersten wird auf größtmögliche Genauigkeit, bei den letzten auf niedrigen Zeitaufwand Wert gelegt.

Dem analytischen Teil, der die Arbeitsvorschriften und deren Begründung umfaßt, sind Abschnitte über allgemeine Fragen (Fehlerquellen, Genauigkeitsspielraum, Auflösung von Analysenproben, indirekte Analysen, Größe der Einwaage, Einzel- und Reihenbestimmungen, Abschätzen von Analysenresultaten, Ausarbeitung zweckmäßiger Analysengänge) sowie über grundlegende Operationen (Probenahme, Wägen, Titration, Elektrolyse, Fällen, Filtration, Auswaschen der Niederschläge, Colorimetrieren usw.) vorangestellt.

Das Werk wird jedem, der Analysen von Nichteisenlegierungen durchzuführen hat, ein wertvoller Ratgeber sein. Das Buch ist hervorragend gut ausgestattet.

Chemiker-Fachausschuß der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute e. V. (Leiter Dr. Ing. O. Proske, stellv. Leiter Prof. Dr. H. Blumenthal). *Analyse der Metalle. Erster Band: Schiedsverfahren.* Zweite Auflage. VIII, 508 Seiten mit 25 Textabbildungen. 4°. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1949. Ladenpreis: DM. 36,—; geb. DM. 38,40.

Die vorliegende zweite Auflage der „Schiedsverfahren" ist gegenüber der ersten Auflage um das Kapitel „Indium" erweitert worden. Sonst blieb der Inhalt bis auf kleine Berichtigungen und Ergänzungen unverändert. Es genügt deshalb, an dieser Stelle auf die ausführliche Besprechung der ersten Auflage hinzuweisen[1]. Die in dem Werk enthaltenen Analysenverfahren sind längst als Normverfahren anerkannt, die man bei Schiedsanalysen fast ausschließlich anwendet, mit denen man aber

[1] Vgl. diese Z. **125**, 291 (1943).

auch bereits die Studierenden an den Hoch- und Fachschulen vertraut zu machen sucht. Das Wiedererscheinen der „Schiedsverfahren" wird also von einem großen Interessentenkreis dankbar begrüßt werden.

Die „Schiedsverfahren" sind durch mühevolle Gemeinschaftsarbeit von etwa 60 Fachleuten auf dem Gebiete der Analyse zustandegekommen. In der ersten Auflage waren die Namen der Bearbeiter und Mitarbeiter in jedem Kapitel angeführt. Es ist zu bedauern, daß die Namensnennung in der zweiten Auflage unterblieb.

H. Rheinboldt, *Chemische Unterrichtsversuche.* Ausgewählte Beispiele für den Gebrauch an Hochschulen und höheren Lehranstalten. In zweiter, verbesserter Auflage neu herausgegeben von O. Schmitz-DuMont. XVIII, 352 Seiten mit 122 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1948. Preis geb. DM. 13,—.

Die erste Auflage des inzwischen sehr bekannt gewordenen Buches von Rheinboldt erschien im Jahre 1934[1]. Der Gesamtcharakter des Werkes ist in der zweiten Auflage unverändert geblieben. Neu aufgenommen sind Versuche zur quantitativen Durchführung von Gasreaktionen mittels des Kolbenprobergerätes von Max Schmidt, ferner grundlegende elektrochemische Versuche, ein Versuch zur Demonstration einer heterogenen Gasreaktion (Disproportionierung des Kohlenoxyds) und zwei interessante Versuche über die Umwandlung der beiden Modifikationen des Phosphors ineinander. Das Wiedererscheinen des Werkes von Rheinboldt wird vielen Lehramtskandidaten, aber auch Lehrern an Hochschulen und höheren Lehranstalten sehr willkommen sein. Bemerkenswert ist der niedrige Preis des recht gut ausgestatteten Buches.

A. Kurtenacker.

R. Kiefer und W. Hotop: *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe.* Zweite, verbesserte Auflage. (Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen. Herausgegeben von W. Köster, 9. Band.) IX, 412 Seiten mit 244 Abbildungen. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1948. Ladenpreis DM. 36,—.

Der erste Teil befaßt sich mit den Ausgangsstoffen und Arbeitsverfahren. Es werden die verschiedenen Methoden der Herstellung von Metallpulvern auf mechanischem und physikalisch-chemischem Wege behandelt. Hervorzuheben ist, daß hier die Maschinen zur Zerkleinerung sowie auch Feinzerkleinerungs- und Reduktionsverfahren in übersichtlichen Reproduktionen wiedergegeben sind. Ferner werden die physikalisch-chemischen und die chemischen Eigenschaften der Metallpulver und die für Metallpulver wichtigen Daten, z. B. Fließfaktor und Preßeigenschaften besprochen. Das Pressen und Sintern wird ebenfalls an Hand von Bildern verschiedener hydraulischer Pressen und Ofenkonstruktionen übersichtlich geschildert.

---

[1] Vgl. diese Z. **98**, 50 (1934).

Im zweiten Teil werden die Vorgänge bei der Herstellung der Preß- und Sinterprodukte und zwar bei Ein- und Mehrstoffsystemen auf Grund der beobachteten Eigenschaftsänderungen an Gefügebildern und reichhaltigem Kurvenmaterial erläutert.

Der dritte Teil umfaßt die gesinterten Metalle bzw. Legierungen geordnet nach dem periodischen System, also vom Kupfer bis zu den Platinmetallen.

Die in der Technik verwendeten Sinterwerkstoffe: hochschmelzende Metalle, Hartmetalle, Kontaktbaustoffe, Sinterkörper für Lager, Filter usw., magnetische Werkstoffe, Diamantlegierungen und Zahnamalgame bilden den vierten Teil des Buches; sie nehmen fast die Hälfte des gesamten Buches ein.

In vorbildlicher Weise ist das in der Literatur verstreute, sehr umfangreiche Material über Sintermetalle und -legierungen hier gesammelt und dargestellt. Bis zum Erscheinen des Buches stand dem Sinterfachmann mit Ausnahme des Buches über Metallkeramik von Skaupy und der zwei Bücher über Hartmetallegierungen und -werkzeuge von Agde und Becker kein Handbuch zur Verfügung, das die Sintermetalle und Legierungen in dem vorliegenden Umfange behandelte. Es dürfte daher dem Pulvermetallurgen und anderen an diesen Stoffen interessierten Fachkreisen auch diese zweite Auflage besonders willkommen sein. Am Ende jeden Kapitels befindet sich eine Literaturzusammenstellung, die die Möglichkeit zu noch eingehender Unterrichtung über das betreffende Gebiet gibt. Das Buch gibt auch hierdurch Anregung für weitere Arbeiten über Sinterwerkstoffe und stellt eine wertvolle Bereicherung des Schrifttums dar. Fr. Meyer-Wildhagen.

Die Bestimmung der Alkalimetalle mit dem Flammenphotometer Modell 18 von Perkin-Elmer ist nach Th. D. Parks, H. O. Johnson und L. Lykken [1] mit sehr großen Fehlern behaftet. So läßt die Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure in einer Konzentration von 1,8 bzw. 1,6 Mol/l statt 80 mg Natrium nur 49 bzw. 56 mg finden. Bei Salzsäure ist der Fehler etwas geringer. Noch bedeutend niedriger fallen die Resultate in Anwesenheit von Phosphorsäure, Borsäure oder Oxalsäure aus. Von Kationen machen sich am stärksten bemerkbar Lithium, Caesium, Magnesium, Strontium, Aluminium, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, außerdem gegenseitig die Alkalimetalle selbst. Geringe Störung verursachen Rubidium, Calcium, Barium, Zink, Molybdän und Wolfram. Alle anderen Kationen liegen in ihrer Wirkung etwa in der Mitte. Eine Regelmäßigkeit ist aber nicht feststellbar. Äthylalkohol und Essigsäure in Mengen von über 1 % lassen die Werte zu hoch ausfallen. A. Eichler

Die Formaldehydmethode zur maßanalytischen Bestimmung von Ammoniumsalzen eignet sich nach Untersuchungen von H. Böhme [2] sehr

[1] Analytic. Chem. **20**, 822 (1948).
[2] Südd. Apothekerzeitung **87**, 255 (1947).

gut zur Wertbestimmung von Arzneizubereitungen, welche die gebräuchlichen Ammoniumverbindungen enthalten. Weniger gute Resultate wurden bei der Anwendung der Methode für die Prüfung von Ammoniumphosphat und -oxalat erhalten. A. Eichler.

Zur Bestimmung von Ammonium in der Größenordnung von einigen Mikrogramm scheiden W. Hurka und I. Ružđić [1] dasselbe gemeinsam mit etwas zugesetztem Kalium-Ion in Form der Kobalt(III)-nitrite ab. Man löst den getrockneten und vom Alkohol befreiten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und titriert die salpetrige Säure mit 0,01 n Kaliumpermanganatlösung, gegebenenfalls nach Zusatz einer bekannten Menge Oxalsäure. Die dem zugesetzten Kalium und der Oxalsäure entsprechenden Beträge sind vom Gesamtverbrauch abzuziehen. Die Zusammensetzung des Niederschlages stimmt nicht genau mit der Formel $(NH_4)_2\,Na\,[Co(NO_2)_6]$ überein, weshalb ein empirischer Faktor verwendet werden muß. Bei der Titration von 25 γ Ammonium stimmen die Resultate gut überein, 3 γ können noch erfaßt werden. A. Eichler.

Zur volumetrischen Bestimmung von Calcium titrieren A. Ringbom und B. Merikanto [2] die das Calcium-Ion enthaltende Lösung analog dem von A. Ringbom [3] für Aluminium angegebenen Verfahren in Gegenwart von Eisen(III)-thiocyanat mit Natriumfluorid. Wegen der größeren Stabilität der Aluminium- bzw. Calcium-Fluorverbindungen wird das Fluor-Ion zuerst von Al bzw. Ca gebunden und erst bei einem Überschuß an Fluor-Ion vom Eisen, wodurch die rote Färbung des Eisenthiocyanates verschwindet. Zur Durchführung der Analyse werden 10—20 ml der nach Möglichkeit 50—100 mg Calcium-Ion enthaltenden Lösung mit 0,1 ml 0,1 m Eisen(III)-chloridlösung und 4 ml 60%iger Ammoniumthiocyanatlösung versetzt und mit Alkohol auf das doppelte Volumen verdünnt. Die Lösung wird anschließend mit 0,5 m Natriumfluoridlösung bis zum Verschwinden der roten Färbung titriert. Als günstigster p_H-Wert hat sich 2,5—3,5 erwiesen. Für den Verbrauch an Maßflüssigkeit durch den Indikator ist eine leicht feststellbare Korrektur anzubringen. Die Fehler schwanken bei 10—20 ml 0,1 m Calciumchloridlösung zwischen —0,9 und +1,0%. A. Eichler.

Die acidimetrische Bestimmung von Aluminium untersuchte A. H. Bushey [4]. Er gelangte zu folgendem Verfahren:

Die alkalische, etwa 0,2 g Al enthaltende Lösung, wird in ein 250 ml-Becherglas gegeben, das genügend 10%ige $BaCl_2$-Lösung enthält, um alles Carbonat auszufällen und das Volum auf etwa 175 ml zu bringen. Man filtriert rasch durch

[1] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochim. Acta **31**, 9 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 1978 (1944).

[2] Acta chemica scandinavica (Køben.) **3**, 29 (1949).

[3] Svensk Papperstidn., Hägglund Festskrift **1947**, S. 145.

[4] Analytic. Chemistry **20**, 169 (1948).

einen kleinen BÜCHNER-Trichter und wäscht den Niederschlag mit insgesamt 100 ml Wasser in kleinen Anteilen. Das Filtrieren erübrigt sich, wenn bei sehr geringem Carbonatgehalt nur eine feine Trübung von $BaCO_3$ auftritt. Man verdünnt in diesem Falle mit 50 ml Wasser und titriert direkt. Sonst überträgt man das Filtrat in ein 600 ml-Becherglas, taucht Rührer und Elektroden in die Lösung ein und titriert nach Rührbeginn mit n Salzsäure bis zu jenem Punkt in der Nähe von $p_H = 11$, in welchem 0,2 ml zugesetzter Säure die größte p_H-Änderung bewirken. Der Säureverbrauch entspricht dem vorhandenen freien Natriumhydroxyd; das Aluminium befindet sich am Ende der Titration als $NaAlO_2$ in Lösung.

Die Titration wird durch rasche Zugabe von Salzsäure bis gerade zur Wiederauflösung des ausgefallenen Hydroxyds bei sehr geringem Säureüberschuß fortgesetzt. Dann fügt man einige Tropfen einer 50%igen Lösung von Kaliumfluoriddihydrat (gegen Phenolphthalein neutralisiert) zwecks Auflösung der letzten Niederschlagsspuren zu und versetzt mit einem Überschuß von 30 ml der Fluoridlösung, um den Kryolith auszufällen. Nach Zusatz von 4—5 Tropfen Phenolphthalein titriert man mit n Natronlauge bis zur 15 Sekunden lang beständigen Rosafärbung. Nach der Gleichung: $AlO'_2 + 4\,H^{\cdot} = Al^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O$ ($Al^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,K^{\cdot} + 6\,F' = K_3AlF_6$) entsprechen 1000 ml verbrauchter n Salzsäure 27/4 g Aluminium. (Von der angewendeten Menge n Salzsäure ist die zur Rücktitration benötigte Menge n Lauge abzuziehen.)

Zur Ausführung der Bestimmung ist CO_2-freies Wasser erforderlich. Sollte eine Carbonatbestimmung wünschenswert sein, so kann das $BaCO_3$ in üblicher Weise titriert werden. Bei Aluminiummengen der Größenordnung 0,02 g werden 0,1 n Meßflüssigkeiten verwendet und die Fluoridlösung wird auf 10 ml beschränkt. Saure Aluminiumlösungen sind bis zur Auflösung des Hydroxydniederschlages mit gesättigter NaOH-Lösung tropfenweise zu versetzen.

Ammoniak stört, läßt sich aber durch Kochen der alkalischen Lösungen entfernen. Kleine Fluoridmengen sind ohne Einfluß, geringen Einfluß besitzen Phosphate und Acetate. Eisen und Silicate stören durch Bildung stabiler Fluorkomplexe.

H. FREYTAG.

Die Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen nach der Phosphorsäure-Aufschlußmethode behandelt GEORGE NORWITZ[1] unter Bezugnahme auf eine Arbeit von P. LISAN und H. L. KATZ[2].

Je nach Si-Gehalt werden in einer 500 ml-Schale 0,5 g (über 10% Si), 1,0 g (4,5—10% Si) oder 2,0 g (1,5—4,5% Si) eingewogen und mit 60 bzw. 80 ml eines Säuregemisches behandelt, das durch Vermischen von 750 ml Phosphorsäure, 1000 ml HNO_3 und 250 ml H_2SO_4 erhalten wird. Man erwärmt unter dem Uhrglas bis zur völligen Lösung, rührt nach Zugabe einer Prise Ammoniumnitrat um und entfernt von der Heizplatte. Nach Abkühlung setzt man 60 ml 70%ige Perchlorsäure zu, engt bis zur Entwicklung ihrer Dämpfe ein und setzt das Erwärmen nach Uhrglasbedeckung 10 Minuten fort. Nach dem Auskühlen verdünnt man unter Rühren mit 300 ml heißem Wasser und 40 ml heißer 1%iger Gelatinelösung, filtriert durch ein mit Papierbrei gefülltes Filter, wäscht mit 1%iger Schwefelsäure, verascht im Pt-Tiegel, wägt und prüft wie üblich durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure auf Reinheit. Die Differenz entspricht SiO_2.

H. FREYTAG.

---

[1] Analytic. Chemistry **20**, 182 (1948).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 252 (1947).

Für die Schnellbestimmung von Kupfer in Duralumin hat F. WESTE[1] eine Methode ausgearbeitet, die sich eng an das bekannte Verfahren zur Bestimmung von Invertzucker bzw. β- und γ-Cellulose anlehnt. Die Abtrennung von den die spätere Filtration störenden Begleitmetallen Mangan und Magnesium erfolgt bei dem vom Verfasser angegebenen Verfahren durch Anwendung von Salzsäure (D 1,10) als Lösungsmittel für die Legierung, wobei das Kupfer quantitativ im Rückstand bleibt. Es löst sich leicht in 1:1 verdünnter Salpetersäure (D 1,2); Störungen durch die Nitrat-Ionen traten bei der nachfolgenden Reduktion nicht ein. Aus der salpetersauren Lösung wird das Kupfer durch alkalische tartrathaltige Traubenzuckerlösung bei 40—65° als Kupfer(I)-oxyd abgeschieden. Erst bei 70° setzt eine Sekundärreaktion zwischen dem Eisen(III)-Weinsäurekomplex und dem Kupfer(I)-oxyd ein, so daß eine Trennung des Kupfers vom Eisen möglich ist, wenn die Reaktionstemperatur unter 65° gehalten wird. Die Verwendung von Zinn(II)-chlorid für die Reduktion erwies sich nicht als geeignet.

Das Kupfer(I)-oxyd wird mit schwefelsaurer Eisen(III)-sulfatlösung von bekanntem Gehalt umgesetzt und das dabei entstehende Eisen(II)-Ion mit Kaliumpermanganat titriert.

Arbeitsvorschrift: 2 g Metallspäne werden in 40 ml 1:1 verdünnter Salzsäure (D 1,10), wenn nötig, unter Kühlung gelöst, worauf die Lösung mit einer Spatelspitze voll feinkörnigem Reinstaluminium-Grieß versetzt wird. Nach etwa ½ min wird durch einen mit gereinigtem Asbest beschickten Glasfiltertiegel 1 G 1 abgesaugt und mit kaltem, frisch ausgekochtem Wasser ausgewaschen. Der Asbestfilterkuchen mit dem Niederschlag wird in das zum Lösen benutzte Becherglas gebracht und der Filtertiegel mit etwas Asbest nachgewischt. Das auf dem Asbest befindliche Kupfer wird sodann in 10 ml Salpetersäure (D 1,2) gelöst. Die entstandene Lösung wird zur Vertreibung der nitrosen Gase kurz aufgekocht, mit 100 ml Wasser verdünnt, mit 10 ml 12%iger Weinsäure und anschließend mit 40 ml 20%iger Natronlauge und 10 ml 20%iger Traubenzuckerlösung versetzt. Unter Umrühren wird auf 65° erwärmt, dann auf 40° abgekühlt, worauf man durch den schon benutzten Filtertiegel filtriert. Nach viermaligen Auswaschen des Becherglases und des Niederschlags im Filtertiegel wechselt man die Saugflasche. Das Becherglas wird nunmehr mit etwa 15 ml schwefelsaurer Eisen(III)-sulfatlösung ausgespült und der Niederschlag damit übergossen[2]. Nach etwa 30 sec dauernder Einwirkung wird abgesaugt, worauf mit weiteren etwa 25 ml der Eisenlösung in gleicher Weise verfahren wird. Das Becherglas und das Filter werden anschließend fünfmal mit kaltem Wasser ausgewaschen, worauf das in der Saugflasche befindliche Filtrat sofort mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung titriert wird.

Nach Angaben des Verfassers beträgt die Genauigkeit der Kupferbestimmung $\pm$ 3%. Das Verfahren ist für Kupfergehalte zwischen 1 und 6% anwendbar (für höhere Gehalte entsprechend kleinere Einwaage). Beim unsachgemäßen Lösen des Materials können geringe Mengen Kupfer in Lösung gehen, so daß ein zu kleiner Kupfergehalt gefunden wird. Bei zu hoher Reduktionstemperatur ergeben sich ebenfalls Fehler.

[1] [Arch. Metallkunde **3**, 147 (1949).

[2] Die Eisen(III)-sulfatlösung enthält 50 g Eisen(III)-sulfat und 200 ml konzentrierter Schwefelsäure im Liter. Die jeweils für die Analyse verwendete Menge wird mit 0,1 n Permanganatlösung angerötet.

Ein weiterer vom Verfasser gemachter Vorschlag zur titrimetrischen Bestimmung des Kupfers beruht auf der Umsetzung von Kupfer(II)-Ion mit Kaliumjodid unter Zusatz von Kaliumrhodanid zu Kupfer(I)-salz und freiem Jod[1].

Für eine Schnellmethode kommt diese Art der Kupferbestimmung wegen ihrer längeren Dauer nicht in Frage. Auch verlangt sie völlige Abwesenheit von reduzierenden oder oxydierenden Ionen, insbesondere von Eisensalzen und Nitrat-Ionen. Der beim Lösen der Legierung erhaltene, zusammengeballte Kupferniederschlag wird in Salzsäure mit Wasserstoffperoxyd oder in Bromwasser gelöst. A. Eichler.

Zur Trennung und Bestimmung von Thorium in Monazitsand geben H. H. Willard und L. Gordon[2] eine neue Schnellmethode an. Sie ist durch drei Abschnitte gekennzeichnet: Zersetzung des Monazitsandes mit Perchlorsäure, Trennung von Thorium und seltenen Erden von den anderen Lösungsbestandteilen durch Hydrolyse von Methyloxalat in saurer Lösung und Trennung des Thoriums von den seltenen Erden durch die Harnstoffhydrolyse in Gegenwart von Ameisensäure.

Ausführung: 50 g Monazitsand werden im Breithals-Erlenmeyerkolben mit 200 ml 70%iger Perchlorsäure 1—1,5 Stunden stark gekocht, ohne den Kolben zu bedecken, da zurückfallendes kondensiertes Wasser die Lösungsfähigkeit der Säure mindert. Nach dem Auskühlen fügt man langsam unter Umschütteln 50 ml Perchlorsäure, dann 300 ml Wasser zu, versetzt hierauf mit 18 g krystallisiertem Hydrazin-Dihydrochlorid, erwärmt eine Stunde leicht zur Entfernung gasförmiger Zersetzungsprodukte, kühlt den Kolben mit fließendem Leitungswasser ab und verteilt durch Schütteln 3 g gereinigte Diatomeenerde in der Lösung. Nach dem Filtrieren wäscht man mit 1:3 verdünnter Perchlorsäure, bringt Rückstand samt Filter in einen kleinen Becher, übergießt mit einigen ml Perchlorsäure (1:3), zerfasert das Papier und dekantiert mehrmals. Die vereinten Filtrate ergänzt man mit der verdünnten Perchlorsäure auf 1000 ml. Zur Ausfällung der Oxalate des Thoriums und der seltenen Erden werden 25 ml der 1 Liter-Stammlösung mit SiO_2-freiem Ammoniak tropfenweise und unter gutem Durchmischen nach jedem Tropfen versetzt, bis eine bleibende Trübung auftritt. Dann fügt man 10 ml konzentrierte Salzsäure zu und läßt, gelegentlich umrührend, 5 Minuten stehen. Nun verdünnt man mit 100 ml Wasser, versetzt unter mechanischem Rühren mit 6 g Methyloxalat und erwärmt 30 Minuten lang auf 70—85° C. Das Methyloxalat löst sich, die Lösung wird zuerst klar, um innerhalb weniger Minuten Niederschlagsbildung zu zeigen. Sodann verdünnt man mit einer Lösung von 8 g Oxalsäure in 280 ml Wasser und rührt in der Wärme eine weitere halbe Stunde. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur filtriert man durch aschefreies Filter und wäscht mit 2%iger Oxalsäurelösung, die im Liter 40 ml konzentrierte Salzsäure enthält, durch zehnmaliges Dekantieren. Filter und Niederschlag werden im Becher mit 20 ml konzentrierter Salpetersäure und 5 ml 70%iger Perchlorsäure in der Wärme bis zum Auftreten von Perchlorsäuredämpfen behandelt. Nach dem Auskühlen setzt man 6 g Methyloxalat zu, erwärmt die Lösung und verfährt wie vorhin beschrieben.

---

[1] Näheres über dieses Verfahren vgl. z. B. Bruhns, G.: Chem. Z. **42**, 301 (1918); vgl. diese Z. **58**, 128 (1919); diese Z. **59**, 337 (1920); Orlik, W., u. W. Tietze: Chem. Z. **54**, 174 (1930); vgl. diese Z. **84**, 255 (1931). (Der Ref.)

[2] Analytic. Chemistry **20**, 165 (1948).

Die schließlich erhaltene Lösung ist frei von Phosphat und zur Abtrennung des Thorium vorbereitet.

Zu der ausgekühlten Perchloratlösung gibt man eine Lösung von 1 g KJ in 25 ml Wasser, dann 8 g Harnstoff, 10 g Ammoniumchlorid und 3 ml 87—90%ige Ameisensäure, die letzten Reagenzien in etwa 150 ml Wasser gelöst, und filtriert. Nun verdünnt man auf etwa 350 ml und stellt mittels SiO_2-freien Ammoniaks auf einen p_H-Wert von 4,45 ± 0,02 ein. Die benutzte Glaselektrode wird gegen einen Puffer von saurem K-Phthalat von p_H 4.00 geeicht. Das Endvolumen wird auf etwa 450 ml gebracht. Die Lösung wird derart gekocht, daß vom Rührstab gleichmäßig Dampfblasen aufsteigen. Man setzt das mäßige Kochen 95—97 Minuten nach dem Auftreten der Opalescenz fort. Die Lösung soll schließlich den p_H-Wert 5,4—6,2 besitzen. Unterhalb dieses Bereichs ist die Fällung unvollständig, oberhalb können seltene Erden ausfallen. Man filtriert und wäscht zehnmal mit einer warmen, im Liter 20 g NH_4NO_3 und 8 ml Ameisensäure (87—90%) enthaltenden Lösung, deren p_H-Wert mit Wasser auf 5,6 eingestellt wird. Mit dem Wischer bringt man den Th-Niederschlag von den Glaswandungen auf das Filter und benutzt das gleiche Becherglas zum Auffangen des mit warmer 2 n HCl im Filter zu lösenden Niederschlags. Mit Säure wird nachgewaschen. Bei der zweiten Fällung verfährt man wie eben beschrieben. Der auf den Becherwandungen verbleibende Niederschlag wird mit 5 ml konzentrierter Salzsäure und 5 ml Wasser behandelt und der Inhalt des Bechers, den man mit einem Uhrglas bedeckt, 10 Minuten leicht erhitzt. Man spült Uhrglas, Stab und Wandungen ab, versetzt tropfenweise mit Ammoniak bis zur Purpurfärbung des Bromkresolpurpur-Indikators und erwärmt leicht 1—2 Minuten. Den gelatinösen Niederschlag bringt man auf das Filter mit dem basischen Th-Formiat, wäscht fünfmal, verascht und glüht bei 950° C im Pt-Tiegel. SiO_2 wird in üblicher Weise abgeraucht, worauf man zum konstanten Gewicht glüht.

Zwischen der Harnstoff-Formiatmethode einerseits, der Jodatmethode[1] und der modifizierten Hexaminmethode[2] andererseits werden kritische Vergleiche gezogen. H. Freytag.

Die photometrische Bestimmung kleiner Mengen Arsen und Antimon kann nach H. Ploum[3] so erfolgen, daß man die Metalle durch Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser in die Sulfide überführt, diese nach dem Abfiltrieren in Ammoniak (bei Antimonsulfid in Alkalilauge) löst und den Sulfidschwefel in der Lösung mit Silbersalz in kolloid gelöstes Silbersulfid überführt, das man photometriert. Arsen wird zunächst durch Destillation von Begleitmetallen getrennt.

Mit Alkali zerfällt Arsensulfid praktisch vollständig nach der Gleichung: $As_2S_3 + 6\ OH' = AsS_3''' + AsO_3''' + 3\ H_2O$; Antimonsulfid reagiert analog. Mit Silbersalz geht der gesamte Sulfidschwefel in kolloides Silbersulfid über, das man mit Gelatine als Schutzkolloid stabilisiert. Gefälltes Arsensulfid wird auch unmittelbar mit Silbersalz in Silbersulfid umgesetzt, das Sulfid fällt dann aber flockig aus. Deshalb ist der Weg über das Thioarsenit erforderlich, um das Silbersulfid als Sol zu gewinnen. Die stärkste Absorption des Silbersulfidsoles liegt bei 430

[1] Meyer, R. J., u. M. Speter: Chem.- Ztg. **34**, 306 (1910).
[2] Ismail, A. S., u. H. F. Harwood: Analyst **62**, 185 (1939).
[3] Arch. Eisenhüttenwesen **20**, 107 (1949).

bis 440 mμ, weshalb man für die mit der Hagephotlampe ausgeführten Bestimmungen das Filter Hg 436 benutzt. Der Einfluß der geringen Trübung der Gelatinelösung ist bei konzentrierten Silbersulfidsolen mit 2 Grammäquivalenten $Ag_2S \cdot 10^{-6}$ je Milliliter größer als bei Solen niedrigerer Konzentration. Auch nimmt die Extinktion mit steigendem Gelatinezusatz, besonders bei kleinen Gelatinegehalten, ab. Einen größeren Einfluß als die Gelatine übt die Ammoniakkonzentration aus, und zwar fällt die Extinktion mit steigendem Ammoniakzusatz, wobei sich eine Änderung im Gebiet geringerer Konzentration stärker auswirkt. Unter Berücksichtigung dessen, daß andererseits eine bestimmte Mindestmenge an Ammoniak für die Stabilität des Silbersulfidsoles erforderlich ist, verwendet der Verfasser 4 ml konzentriertes Ammoniak neben 10 ml 0,5%iger Gelatinelösung in 100 ml.

Antimonsulfid ist in Ammoniak schlecht löslich, weshalb hier Natronlauge (4%ig) zum Lösen verwendet wird. Man nimmt 10 ml bei 100 ml Kolbeninhalt. Nach Zusatz der Gelatine wird mit 2,5 ml 1:1 verdünnter Salzsäure angesäuert und mit 10 ml konzentriertem Ammoniak versetzt Die Extinktionswerte des über das Thioantimonit hergestellten Silbersulfidsols liegen auf derselben Graden wie die des direkt aus Silbersulfat mit Schwefelwasserstoff und mit Arsen(III)-sulfid erhaltenen Sols.

Die für die Destillation des Arsens als $AsCl_3$ erforderliche Zeit kann nach Feststellungen des Verfassers durch einen Zusatz von Zinkchlorid auf 20 min herabgesetzt werden, wobei nur eine einmalige Destillation erforderlich ist. Das Zinkchlorid wird als übersättigte Lösung (4 Gewichtsteile $ZnCl_2$, reinst, trocken, DAB 6, Merck, auf 1 Teil Wasser) zugesetzt. Hierdurch wird beim Destillieren eine Temperatur von 135 bis 140° erreicht und gleichzeitig die Zurückdrängung der Wirkung des Wassers erreicht. Die Gegenwart von Eisen(III)-chlorid oder von Reduktionsmitteln wie Eisen(II)-salzen oder Hydrazinsulfat beeinträchtigen die Wirkung nicht. Dagegen ist in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid der übliche Zusatz von Kaliumbromid nicht angebracht, da Eisen(III)-chlorid unter den vorliegenden Bedingungen bereits Brom frei macht. Die im Destillierkolben verbleibende eisenhaltige Zinkchloridlösung kann noch für weitere Arsendestillationen benützt werden.

Arbeitsvorschrift für die photometrische Bestimmung des Arsens: Das abdestillierte Arsen(III)-chlorid fällt man mit etwa 10 ml frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser und filtriert auf ein dichtes 9 cm-Filter. Nach viermaligem Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser und Abspritzen des Trichterrohres gibt man aus dem Fällungsgefäß 20 ml 1:4 verdünntes Ammoniak auf das Filter und läßt in einen 100 ml-Meßkolben ablaufen. Nach dem Auswaschen des Filters fügt man 10 ml frische, 0,5%ige Gelatinelösung und 4 ml gesättigte Silbersulfatlösung zu, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf und schüttelt um. Die angewendete Silbermenge reicht für Arsengehalte bis zu 4,5 mg. Zur Kompensation dient eine Lösung, die ebenfalls in einem 100 ml-Meßkolben aus 10 ml der gleichen Gelatinelösung durch Auffüllen mit destilliertem Wasser bereitet wird. Die Messung geschieht mit der Hagephotlampe unter Verwendung des Filters Hg 436.

Wenn nur ein aliquoter Teil des Destillates gemessen werden soll, so empfiehlt sich die Entnahme von der ammoniakalischen Lösung des Arsensulfids; bei der

Weiterbehandlung ist zu berücksichtigen, daß die entnommene Menge schon einen Teil Ammoniak enthält. Befindet sich im Destillat auch Antimon, dann fallen die Werte für das Arsen natürlich entsprechend zu hoch aus. A. EICHLER.

Eine neue Reaktion auf Kobalt, die auch für quantitative colorimetrische Bestimmungen verwendbar ist, teilt A. KUTZELNIGG [1] mit. Wie der Verfasser fand, ist Kobaltxanthat in organischen Lösungsmitteln löslich; besonders geeignet sind Cyclohexanon, Methylenchlorid und Benzol, in denen sich je Liter 380, 280 und 200 g des Xanthates lösen. Die Lösungen sind intensiv grün gefärbt; die Extinktionskurven lassen ein Maximum bei 625 und 480 mμ erkennen. Die Empfindlichkeit der Reaktion beträgt 10 γ/ml. Zur Durchführung der Reaktion kann man die zu prüfende Lösung mit Kaliumxanthat versetzen und mit einem der genannten Lösungsmittel ausschütteln. Bei festen Proben genügt unter Umständen einfaches Verreiben mit festem Kaliumxanthat und dem Lösungsmittel. A. EICHLER.

Am Beispiel der Nickel-, Palladium- und Wismutfällung mit Dimethylglyoxim untersuchen R. B. FISCHER und G. H. SIMONSEN [2] unter dem *Elektronenmikroskop* bei 5000facher Vergrößerung den Einfluß verschiedener Fällungsbedingungen, der Ionenkonzentration und den Einfluß fremder Ionen auf die Krystallgestalt der Niederschläge. Als bemerkenswerte Ergebnisse der Arbeit seien z. B. folgende Beobachtungen herausgegriffen. Die aus heißer 0,03 molarer Lösung in Gegenwart von Kobalt gefällte Nickelverbindung bildet tafelige Krystalle (in der Aufsicht Rechtecke mit abgestumpften Ecken), während ohne den Kobaltzusatz lang-säulenförmige Krystalle auftreten. Bei Gegenwart von Eisen(II)-Ion haben diese langgezogenen Krystalle spitze Enden, sind also mehr nadelig, spießig, in Abwesenheit von Eisen sind die Krystalle säulenförmig mit stumpfen Enden.

Der mit Palladium(II)-Salzen und Dimethylglyoxim erzeugte Niederschlag bildet nadelförmige, spießige Krystalle, die aussehen, als ob sie auseinandergerissen, in einzelne Fragmente zerbrochen seien. Die Fällung wurde aus 10^{-3} molarer Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen.

Die in ammoniakalischer Lösung mit Wismutchlorid oder -nitrat gebildeten Dimethylglyoximniederschläge zeigen eine Krystallbildung, die mit ihren keulenförmigen Verdickungen und runden Formen an Schmelzerscheinungen denken läßt, was die Verfasser auf die Mitfällung von basischen Wismutsalzen zurückführen. Unter dem Elektronenmikroskop tritt manche Eigenschaft in Erscheinung, die unter dem gewöhnlichen Mikroskop der Beobachtung entgeht. A. EICHLER.

Die Zirkonsalzmethode zur Entfernung der Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse nach L. J. CURTMANN und Mitarbeitern [3]

[1] Z. anorg. Chem. **256**, 46 (1948). [2] Analytic. Chemistry **20**, 1107 (1948).
[3] CURTMANN, L. J., C. MARGULIES u. W. PLECHNER: Chem. News **129**, 299 (1924); CURTMANN, L. J., u. T. B. GREENSLADE: J. chem Education **13**, 238 (1936).

haben H. Holness und G. Mattock[1] wesentlich verbessert. Die Autoren erreichen dies durch die Kombination von drei an sich bekannten Maßnahmen, nämlich: 1. durch die Entfernung des Zirkonüberschusses mittels Tannin, 2. durch die Beseitigung des Tanninüberschusses durch Fällung mit Zinn(IV)-chlorid und 3. durch Fällung des Zinnüberschusses mit Schwefelwasserstoff. Nach der folgenden, von den Verfassern angegebenen Ausführungsform gelingt die Abtrennung der Phosphorsäure ohne die bisher dabei auftretenden Störungen, wie die Bildung kolloidaler Fällungen, unvollständiger Beseitigung der Phosphorsäure, Verbleiben von Zirkonsalzen bei den im Filtrat nachzuweisenden Ionen u. a. m.

Arbeitsvorschrift: Das Filtrat der Schwefelwasserstoffgruppe, welches bis zu 0,7 g Phosphat-Ion enthalten kann, wird in einem 100 ml-Becherglas zur Beseitigung des Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt. Wenn eine kleine Probe desselben mit Ammoniummolybdat die Gegenwart von Phosphor erkennen läßt, gibt man zur Hauptmenge 2 g Ammoniumchlorid und bringt wieder zum Kochen. Dann fügt man langsam 10 ml einer 8%igen wäßrigen Lösung von Zirkonylchlorid oder ebensoviel einer 7%igen wäßrigen Lösung von Zirkonylnitrat zu und bringt wieder zum Sieden. Mit 1:1 verdünntem Ammoniak macht man jetzt gegen Lackmus eben alkalisch, säuert mit 1 n Salzsäure an, bis der Indikator gerade wieder umgeschlagen ist, und erhitzt wieder zum Sieden. Es folgt ein Zusatz von 10 ml 1%iger Tanninlösung und nach nochmaligem Aufkochen ein solcher von 10 ml 1%iger Ammonium-Zinn(IV)-chloridlösung in 0,5 n Salzsäure. Man kocht wieder auf und filtriert. Ergibt die Prüfung einer Probe des Filtrates die zu erwartende Abwesenheit von Phosphat-Ion, so leitet man zur Entfernung des geringen Zinnüberschusses Schwefelwasserstoff ein, filtriert und verfährt mit dem Filtrat wie üblich.

Die Verfasser teilen Versuche mit, die zeigen, daß im Filtrat des Phosphat- und Zinnsulfidniederschlags 83—98% des in der Phosphatlösung vorhandenen Eisens, Aluminiums, Zinks oder Bariums wiedergefunden werden. A. Eichler.

Der Schwefelsäuregehalt von Nitriersäure kann nach G. Kortüm[2] schnell und sicher durch die *ausbleichende Wirkung* des Sulfat-Ions auf den *violetten Eisensalicylatkomplex* festgestellt werden; diese Methode entspricht einem schon früher vom gleichen Verfasser für die Bestimmung von Phosphat-Ion[3] und Fluor-Ion[4] angegebenen Verfahren. Da die p_H-Empfindlichkeit der Messung sehr hoch ist, muß die zur Prüfung gelangende Lösung gegen einen geeigneten Indikator (Natrium-β-Dinitrophenolat) genau auf einen bestimmten p_H-Wert (p_H 2) eingestellt werden, wobei eine passende Pufferlösung zum Vergleich heranzuziehen ist. Die Sulfat-Ionen-Konzentration soll zwischen 2 und $8 \cdot 10^{-4}$ molar liegen, die (konstante) Nitrat-Ionen-Konzentration soll in der fertigen Meßlösung etwa $3 \cdot 10^{-4}$ n sein. Die zu untersuchende Nitrier-

[1] Analyst **74**, 43 (1949).
[2] Chem.-Ing.-Technik **21**, 136 (1949).
[3] Chemie **58**, 37 (1945).
[4] Angew. Chem. (A) **59**, 159 (1947); vgl. diese Z. **129**, 169 (1949).

säure wird zur Entfernung von Trübungen durch ein Glasfrittenfilter G 4 filtriert und soweit verdünnt, daß ihr Schwefelsäuregehalt in den Bereich der Eichkurve fällt. Schwache Trübungen können dadurch kompensiert werden, daß man eine Lösung der Nitriersäure gleicher Konzentration ohne Natriumsalicylatzusatz als Vergleichslösung benutzt. Der HNO_3-Gehalt ergibt sich aus der Titration der Gesamtsäure; etwa vorhandenes Stickstofftetroxyd (N_2O_4) wird nach LUNGE getrennt bestimmt. Zur Aufstellung der Eichkurve stellt man sich aus 0,01 n Schwefelsäure und 0,01 n Salpetersäure in 100 ml-Meßkölbchen eine Reihe von Mischlösungen mit konstantem Salpetersäure-, aber verschiedenem Schwefelsäuregehalt her; diese titriert man unter Zusatz von je 3 Tropfen 0,025 n Indikatorlösung mit Natronlauge bis zur schwachen Gelbfärbung gegen eine Vergleichslösung vom p_H-Wert 2. Man setzt darauf je 10 ml einer $2 \cdot 10^{-3}$ n Natriumsalicylatlösung und einer $2 \cdot 10^{-3}$ Eisen(III)-chloridlösung in 0,1 n Salzsäure zu, füllt auf 100 ml auf und kann sofort nach Einstellung konstanter Temperatur messen. Der Verfasser führte seine Untersuchungen mit einem lichtelektrischen Spektralphotometer von BÜHLER[1] bei einer Schichtdicke von 5 cm bei 20° C mit der Linie 546 mμ der Quecksilberdampflampe aus. Die Messungen ließen sich auf $\pm$ 0,2% der Sulfat-Ionen-Konzentration reproduzieren.

A. EICHLER.

Chlor, Brom und Jod. N. A. TANANAEV und I. A. PESHKOV[2] untersuchten den Einfluß der Kaliumchromatkonzentration auf das Titrationsergebnis bei der *Chlorbestimmung nach* MOHR. Aus der Gleichung $Ag_2CrO_4 + 2\,Cl' = 2\,AgCl + CrO_4''$ ergibt sich als günstigste Konzentration an Chromat-Ion $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, was durch den Versuch bestätigt wurde. Bezüglich des einzuhaltenden p_H-Wertes wurde festgestellt, daß Lösungen von p_H 3 bis 10,5 ohne weiteres gegen Kaliumchromat titriert werden können, während stärker saure oder stärker alkalische Lösungen zuvor neutralisiert werden müssen, und zwar verwendet man bei den ersteren Methylorange, bei den letzteren Phenolphthalein als Indikator.

Natriumarsenat ist sowohl aus theoretischen Gründen als auch nach dem experimentellen Befund als Indikator für die Chlortitration ungeeignet.

Die bei der *Chlortitration nach* VOLHARD durch Ionenaustausch und Okklusion entstehenden Fehler können nach D. S. MCKITTRICK und C. SCHMIDT[3] durch Titration in essigsaurer Lösung vermindert werden.

Die von R. BERG angegebene Methode zur Bestimmung des *Chlor-Ions* neben Jod- und Brom-Ionen weist nach Untersuchungen von A. G. WOROBJEW[4] drei wesentliche Fehlerquellen auf, auf welche die be-

[1] Chem. Technik **15**, 167 (1942).

[2] J. Applied Chem. (USSR.) **15**, 223 (1942); durch Chem. Abstr. **37**, 2302 (1943).

[3] Arch. Biochem. **6**, 273 (1945); durch Chem. Abstr. **39**, 4563 (1945).

[4] J. analyt. Chem. (USSR.) **2**, 187 (1947); durch Chem. Zbl., Verl. Chem. **118**, II, 834 (1947).

obachteten Chlorverluste zurückzuführen sind. Zunächst wurde festgestellt, daß sich durch Umsetzung des Silber-Ions mit Monobrom- und Monojodaceton ein Niederschlag von Silberhalogenid bildet, dessen Menge von der Reaktionszeit, der Temperatur und den Konzentrationen abhängt. Weiter zeigte der Verfasser, daß das Chlor-Ion durch Kaliumbromat oxydiert wird, und zwar ebenfalls in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Konzentration. Als dritte wesentliche Fehlerquelle wird die von R. Berg vorgeschriebene große Reagenzienmenge angesehen, durch welche Verluste infolge der Ausfällung von Silbersulfat, durch Reduktion des Silber-Ions zu metallischem Silber durch das zugesetzte Mohrsche Salz und das Auftreten freier Halogenderivate der Säuren und Halogene entstehen. Auch ein großer Bromatüberschuß stört. Der Verfasser stellt die für die Bestimmung zulässigen Reagenzienmengen zusammen und läßt nach Zusatz des Bromates und Silbernitrates jeweils 5 Minuten verstreichen. Beim Arbeiten mit 0,1 n Halogenidlösungen werden dann, wenn Zimmertemperatur eingehalten wird, gute Ergebnisse für die Chlorbestimmung erhalten. Zusammenfassend wird als wesentlich herausgestellt das Arbeiten mit niedrigen Konzentrationen (0,01 bis 0,1 n), das Einhalten niedriger Temperatur sowie nur kurzer Wartezeiten, wodurch das Ausfallen von Silberbromid und -jodid und die Oxydation des Chlor-Ions vermieden werden kann. Geringe Chlormengen nach R. Berg nephelometrisch zu bestimmen, ist nicht möglich.

Kleine Mengen Chlor-Ion neben *viel Brom- und Jod-Ion* bestimmen J. d'Ans und P. Höfer[1] auf folgende Art: Die 0,5 bis 1,0 g Bromid oder Jodid enthaltende Lösung wird mit einem Überschuß an Kaliumbromat und Aluminiumnitrat versetzt. Das entstehende elementare Brom bzw. Jod wird weggekocht und das zurückbleibende Chlor-Ion mit Quecksilber(I)-Nitrat gefällt. Ein blinder Versuch muß mit dem Wasser und den Reagenzien ausgeführt werden.

Zur Abtrennung von *Chlor-Ion von Hydrosulfid- und Sulfid-Ion* benutzen M. M. Maglio und F. Fazio[2] die Ausfällung als Kupfer- bzw. Bleisulfid, worauf in einem aliquoten Teil des Filtrates das Chlorid gravimetrisch oder maßanalytisch bestimmt wird. Die Lösung wird mit Salpetersäure unter Verwendung von Universalindikator auf den pH-Wert 4 gebracht, unter Umrühren mit 10 ml 5%iger Kupfernitratlösung versetzt und nach 15 Minuten langem Stehen filtriert. Der mittlere Fehler betrug bei Gemischen von 94 bis 99% Natriumchlorid und 6 bis 1% Natriumhydrosulfid — 0,08%, der größte Fehler — 0,19% Cl.

In *Wolframsäure* und *Natriumwolframat* kann man *Chloride* nach M. Matviak[3] in der Weise bestimmen, daß man zu 10 ml wäßriger Lösung, welche 1 g der Probe enthält, 10 ml 40%ige Citronensäure,

---

[1] Kali **35**, 123 (1944); Wasser und Abwasser **40**, 36 (1942); dureh Chem Abstr. **39**, 675 (1945).

[2] Ind. eng. Chem., Anal. Edit. **15**, 265 (1943).

[3] Chemist. Analyst. **32**. 83 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 38 (1944).

0,5 ml konzentrierte Salpetersäure, 20 ml Wasser und 0,5 ml 0,1 n Silbernitratlösung gibt. Nach 5 Minuten wird die Trübung mit der von Proben bekannten Chlorgehaltes verglichen. Von Wolframsäure löst man 10 g in 50 ml 8 %iger Natronlauge und verfährt weiter wie angegeben.

Eine *Mikrobestimmung* von *Chloriden* mittels *Quecksilber(I)-Jodat gibt* K. Avaliani an[1]. Zu 10 ml der wäßrigen, schwefelsauren Lösung, die einen p_H-Wert von 2,2 haben soll, gibt man festes, pulverisiertes Quecksilber(I)-jodat in etwa 5fachem Überschuß und schüttelt nach Verschließen des Reaktionsgefäßes mit einem Gummistopfen 2 Minuten lang gut durch. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter — die ersten Anteile sind zu verwerfen — entnimmt man dem klaren Filtrat 1 ml und titriert mit 0,01 n Thiosulfatlösung. Nach der Gleichung $Hg_2(JO_3)_2 + 2\,Cl' \rightleftharpoons Hg_2Cl_2 + 2\,JO_3'$ entsprechen 2 Mole Jodat-Ion 2 Grammatomen Chlor. Die Löslichkeit des Quecksilber(I)-jodats in schwefelsaurer Lösung von p_H 2,2 ist um 50 % niedriger als die in Wasser von 25°.

Zur Erleichterung der Erkennung des Endpunktes bei der *Chloridtitration nach* Mohr beleuchtet H. Eschemann[2] das Titrationsgefäß von unten her durch künstliches Licht, das reich ist an langwelligen Strahlen des sichtbaren Spektrums. Man stellt das Becherglas auf eine Mattglasplatte, welche eine runde Öffnung von etwa 12 cm Durchmesser in einem kleinen Kasten bedeckt. Als Lichtquelle dient eine 40 Watt-Osram-„K"-Lampe mit einem Reflektor.

R. P. Yeck und G. H. Kissin[3] geben zur *potentiometrischen Titration* von *Chloriden* eine einfache neue Elektrodenanordnung an, bei der die Salzbrücke entfällt (vgl. Abb. 1a und 1b). Die Einrichtung besteht aus einer Silberchlorid-Bezugselektrode, die gegenüber Chlor-Ionen reversibel ist, und einer Silberelektrode, die gegenüber Silber-Ionen reversibel ist. Beide Elektroden sitzen diametral gegenüber auf einer Gummischeibe, durch die die Führung eines Rührers geht. Die Silberchlorid-Bezugselektrode besitzt folgenden Aufbau: In ein Rohr aus Pyrexglas von 12 cm Länge und 7 mm äußerem Durchmesser, das im oberen Teil einen seitlichen Füllansatz trägt, ragt bis fast auf den Boden ein mit Silberchlorid überzogener Silberdraht. Das Rohr ist am unteren Ende geschlossen, aber mit einem konischen Schliff auf der Außenwand versehen. Durch den angeschliffenen Teil geht ein kleines Loch. Auf den Schliff paßt eine beiderseitig offene Schliffhülse. Der Chloridüberzug auf dem Silberdraht wird durch Elektrolyse bei niederer Stromdichte in einer verdünnten Chloridlösung mit dem Draht als Anode und Platin als Kathode hergestellt. Das Elektrodenrohr wird zur Hälfte mit 0,1 n Kaliumchloridlösung oder 1,0 n Kaliumnitratlösung gefüllt. Außerdem

[1] Betriebslaboratorium (USSR.) **12**, 179 (1946); durch Chem. Abstr. **40**, 7071 (1946).

[2] Ann. Hydrog. Maritimen. Meteorol. **70**, 124 (1942); durch Chem. Abstr. **39**, 2467 (1945).

[3] Ind. eng. Chem., Analyt. Edit. **17**, 692 (1945).

wird eine geringe Menge Silberchlorid zugegeben. Da aus Kaliumchloridlösung Chlor-Ionen in die Probenlösung gelangen können, ist Kaliumnitrat vorzuziehen. Die gesamte Zelle hat dann folgenden Aufbau: Ag | AgCl | n KNO_3, gesättigt mit AgCl | Elektrolyt (Probenlösung) | Ag.

Die Titration kann in salpetersaurer, schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung ausgeführt werden. Die Konzentration an Salpetersäure muß sehr klein sein ($p_H = 1—2$), um Auflösung der Silberelektrode zu vermeiden. Die Konzentration der beiden anderen Säuren braucht, namentlich für Betriebsanalysen, nicht besonders sorgfältig eingestellt zu werden, sie kann bis 10% betragen. Bei höheren Säurekonzentrationen ver-

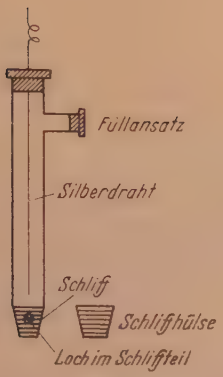


Abb. 1a.
Silberchlorid-Bezugselekrode.

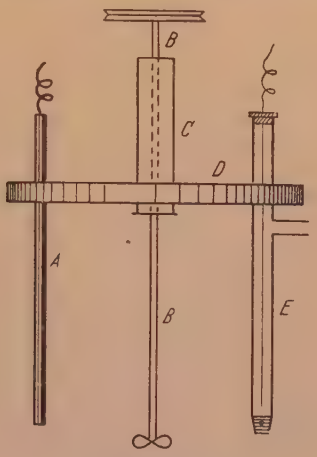


Abb. 1b.
Elektroden-Anordnung.

mindert sich der Potentialsprung etwas. Substanzen, die Silberlösung reduzieren, dürfen nicht vorhanden sein. Die Titration soll bei Zimmertemperatur und in einem Volumen von etwa 150 ml ausgeführt werden. Zur Einstellung der Titrierflüssigkeit (Silbernitrat) werden Standardproben durch Zusatz bekannter Mengen von Chlorid zu chlorfreiem Material bereitet, das möglichst die gleiche Zusammensetzung wie die Analysenlösung hat. Große Chloridmengen sollen nicht mit einer Silbernitratlösung titriert werden, die gegen kleine Mengen Chlorid eingestellt ist und umgekehrt. Kupfer- und Zink-Ionen beeinflussen die Genauigkeit der Titration nicht, dagegen dürfen Bromide oder Jodide nicht zugegen sein. Die Standardlösungen und die Untersuchungsproben sollen auch mit dem gleichen Potentiometer und unter Einhaltung des gleichen Zeigerausschlags titriert werden. (Die Verfasser führten ihre Untersuchungen mit einem Elektronen-Voltmeter aus.) Die auf Zusatz von Maßflüssigkeit zunächst auch bei kleinen Mengen momentan auftretenden Ausschläge gehen mit Annäherung an den Äquivalenzpunkt langsamer zurück, wodurch ein Übertitrieren vermieden werden kann.

R. B. Dean und R. L. Hawley[1] bestimmen den Endpunkt bei der *potentiometrischen Chlortitration* mit Silbernitrat durch folgende Anordnung: Ein Silber- und ein Kupferdraht dienen als Meßelektroden in einer starken Lösung von Kupfersulfat, die das zu untersuchende Chlorid enthält. Ein einfaches Potentiometer und ein Mikroampèremeter bilden die elektrische Ausrüstung der Apparatur. Als Genauigkeit werden 0,2% angegeben.

Alice Lacourt, Ch. T. Chang und R. Vervoort[2] haben zur Erfassung von *Chlor*, *Brom* und *Schwefel* bei der organischen Mikroanalyse ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Bildung von Halogenid bzw. Sulfid auf Silberstreifen beruht. Die Umsetzung erfolgt für Chlor und Brom bei 350°, für Schwefel bei 450°. Der Chlorgehalt kann durch direkte Auswaage des Silberstreifens bestimmt werden, derjenige an Brom und Schwefel wird durch Titration festgestellt.

Zur Bestimmung des auf dem Silber befindlichen Halogens geht man nach den beiden erstgenannten Autoren[3] so vor, daß man das Silberhalogenid durch wiederholtes Eintauchen in 10 ml 10%iges Ammoniak löst und die Lösung mit einer auf $\pm$ 0,001 ml genau abgemessenen Menge eingestellter Kaliumjodidlösung im Überschuß versetzt. Die ammoniakalische Lösung wird dann mit 2 n Schwefelsäure gegen Phenolphthalein angesäuert und für einige Minuten zum Sieden erhitzt. Der entstandene Silberjodidniederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit 5 ml 20%iger wäßriger Natriumacetatlösung, 5 ml frisch bereitetem Bromwasser und 3 ml einer 10%igen Lösung von Natriumacetat in Eisessig versetzt. Nach halbstündiger Einwirkung wird der Bromüberschuß durch Zusatz von Ameisensäure bis zur völligen Farblosigkeit der Lösung beseitigt und die gebildete Jodsäure nach Zusatz von Kaliumjodid und Schwefelsäure in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat titriert. Die in Blindversuchen gefundenen Werte sind abzuziehen.

Als erreichbare Genauigkeit für die von ihnen ausgearbeiteten Methoden geben die Verfasser für Chlor — 1,91%, für Brom + 1,98% und für Schwefel — 1,26% an[4]. Da die absolute Menge des zu bestimmenden Elementes das Ergebnis weniger beeinflußt als das Volumen der angewandten Lösung, wird bei der Verwendung von Büretten mit 0,01 ml Ablesegenauigkeit ein Volumen der Analysenlösung von mindestens 2,5 ml empfohlen.

Für die Bestimmung *des freien Chlors im Trink- und Badewasser* verbesserten G. Gad und Hilde Schlichting[5] die bekannten colorimetrischen Verfahren mit Dimethyl-p-Phenylendiamin oder o-Tolidin. Der störende Einfluß von Eisen(III)-Salz, kann, wie Gad schon früher festgestellt hatte, durch Natriumpyrophosphat beseitigt werden. Das

[1] Analytic. Chemistry **19**, 841 (1947).
[2] Bull. Soc. chim. Belg. **50**, 67 (1941); durch Chem. Zbl. **112**, II, 1887 (1941).
[3] Bull. Soc. chim. Belg. **50**, 115 (1941); durch Chem. Zbl. **113**, I, 782 (1942).
[4] Bull. Soc. chim. Belg. **52**, 175 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, I, 1113 (1944).
[5] Gesundheitsingenieur **68**, 148 (1947).

Reagens wurde früher in salzsaurer Lösung angewandt[1], in der es aber allmählich in Orthophosphat übergeht und damit unwirksam wird. Deshalb wird jetzt eine wäßrige Lösung des Salzes empfohlen, die jahrelang unverändert haltbar ist. Zur Beseitigung der durch vierwertiges Mangan bedingten Störungen überführen die Verfasser das aktive Chlor zunächst durch Zugabe von Ammoniak in Chloramin, das stabiler ist als das freie Chlor, und fällen Mangan dann mit Calciumcarbonat. Die durch Nitrit verursachten Störungen konnten bisher nicht beseitigt werden. Die Verfasser machen nochmals darauf aufmerksam, daß die chlorhaltigen Wasserproben nicht mit organischen Stoffen in Berührung kommen dürfen, da dies zu Verlusten an aktivem Chlor führt. Insbesondere sollen die Colorimeterzylinder beim Umschütteln nicht mit der Handfläche bedeckt werden, vielmehr sind Gefäße mit Schliffstopfen zu verwenden.

Natriumpyrophosphatlösung. Man verwendet eine 5%ige Lösung des krystallisierten Salzes $Na_4P_2O_7 \cdot 10\ H_2O$ oder eine 3%ige Lösung des wasserfreien Salzes, das man durch Erhitzen von sekundärem Natriumphosphat auf 300° erhält.

Zur Bestimmung mit *Dimethyl-p-Phenylendiamin* füllt man je 100 ml der Wasserprobe in zwei gleiche farblose Glasstopfenflaschen. In die eine Flasche gibt man 1 ml der Pyrophosphatlösung und 0,4 ml Dimethyl-p-Phenylendiaminlösung und mischt durch Umschwenken. Zu der Wasserprobe in der zweiten Flasche fügt man ein Kryställchen Natriumthiosulfat, um das freie Chlor zu binden, säuert nach 4 Minuten mit 3 Tropfen 25%iger Salzsäure an und läßt unter Umschwenken aus einer Mikrobürette soviel 0,00115%ige Methylrotlösung[2] hinzutropfen, bis die Rosafärbungen in beiden Flaschen übereinstimmen. 1 ml Methylrotlösung entspricht 0,10 mg/l Cl_2. Dreiwertiges Eisen bis zu etwa 5 mg/l Fe beeinträchtigt die Bestimmung nicht. Chloramin reagiert wie freies Chlor.

Enthält das Wasser drei- oder vierwertiges Mangan, so versetzt man 200 ml mit 1 ml einer 0,1%igen Ammoniaklösung, hierauf mit 0,5 g gefälltem Calciumcarbonat, schüttelt gut durch, läßt absitzen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein dichtes Filter und bestimmt das freie Chlor in 100 ml des Filtrates wie oben angegeben. Die Zugabe von Pyrophosphat erübrigt sich in diesem Falle, weil mit dem Mangan auch das Eisen entfernt wird.

Die Bestimmung mit *o-Tolidin* kann nach einem neuen Vorschlag von G. Gad[3] dadurch vereinfacht werden, daß man statt der bisher benötigten Reihe von Vergleichslösungen aus Kupfersulfat und Kaliumdichromat eine einzige konzentrierte Farbstammlösung verwendet, bei der der Kupfersulfatzusatz so bemessen ist, daß die mit der Stammlösung bereiteten Vergleichslösungen den mit steigendem Chlorgehalt grünstichiger werdenden Farbtönen in der Nuance möglichst nahekommen.

Man löst 15 g krystallisiertes Kupfersulfat sowie 2,5 g Kaliumdichromat in einer Mischung von 800 ml Wasser und 20 ml konzentrierter Schwefelsäure und füllt mit Wasser auf 1 Liter auf. Zur Herstellung des Tolidinreagenses löst man

[1] Vgl. Stooff, H., u. L. W. Haase: Einheitsverfahren der Wasseruntersuchung. Verlag Chemie, Berlin 1940.

[2] Herstellung vgl. Haase, L. W., u. G. Gad: Diese Z. **107**, 5 (1936).

[3] Gesundheitsingenieur **69**, 325 (1948).

1 g o-Tolidin in einem Gemisch von 800 ml Wasser und 100 ml konzentrierter Salzsäure in der Siedehitze und füllt nach dem Erkalten auf 1 Liter auf.

Zur Durchführung der Chlorbestimmung füllt man je 100 ml Wasserprobe in zwei Flaschen. Die eine Probe wird mit 0,1 ml Natriumpyrophosphatlösung und 1 ml o-Tolidinreagens versetzt. Nach 5 Minuten fügt man zu dem Wasser in dem zweiten Gefäß aus einer in 0,01 ml geteilten Pipette soviel Farbvergleichslösung, daß beide Proben gleich stark gefärbt sind. 1 ml Farbvergleichslösung entspricht 0,1 mg/l freiem Chlor.

M. Taras[1] gibt folgende Vorschrift zur Bestimmung von *freiem Chlor in Trink-* und *Brauchwasser* auf Grund der *Entfärbung von Methylorange:*

Ein 100 ml fassender Nessler-Zylinder wird mit dem zu untersuchenden Wasser bis zur Marke gefüllt. Nach Zusatz von 0,1 ml (2 Tropfen) 5 n Salzsäure werden schnell und genau 3,00 ml 0,005%ige Methylorangelösung zugegeben. Dann wird zweimal umgeschwenkt und sofort mit der Standardprobe verglichen. Die 0,005%-ige Methylorangelösung wird jeweils aus einer 0,05%igen Lösung, die durch Auflösen von 0,5000 g des Farbstoffes mit destilliertem Wasser auf 1 Liter hergestellt wurde, frisch bereitet. Die 5 n Salzsäure erhält man durch Verdünnen von 428 ml konzentrierter Salzsäure (D 1,18) auf 1 Liter. Die benötigte Chlor-Stammlösung enthält in 100 Liter ausgekochtem, abgestandenem Wasser 1 g Chlor und wird durch Einleiten von Chlorgas bereitet. Sie wird für den Versuch im Verhältnis von 1:100 verdünnt, so daß die Chlor-Vergleichslösung eine Konzentration von 0,10:1000000 aufweist. Die Konzentration der Stammlösung wird täglich jodometrisch nachgeprüft. Der p_H-Wert der zu untersuchenden Probe soll etwa 3,0 sein, was durch die Zugabe der Salzsäure erreicht wird. Die Temperatur ist nach Angabe des Verfassers im Bereich zwischen 0° und Zimmerwärme ohne Einfluß, dagegen stört die Gegenwart von Mangan in Konzentrationen von über 0,05 Teilen in 1 Million. Zur Bestimmung von Chloramin ist das Verfahren nicht anwendbar, da keine gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der geringen Entfärbung von Methylorange und der Chloraminmenge gefunden werden konnten, während im Falle des Chlors 1 Mol desselben mit 1 Mol des Farbstoffes reagiert.

A. J. Boyle, V. V. Hughey und Cl. C. Casto[2] bestimmen das *Chlorat-Ion in Lösungen der Chloralkalielektrolyse* reduktometrisch mit Ferrosulfat und setzen als Reaktionsbeschleuniger Ammoniummolybdat zu. Der Eisen(II)-Überschuß wird mit Kaliumdichromat und Diphenylaminsulfonat als Indikator zurücktitriert. Nach Angabe der Verfasser werden 99% des vorhandenen Chlorates gefunden.

Man versetzt 10 ml der Probenlösung in einem 500-ml-Erlenmeyerkolben mit 2 Tropfen Phenolphthalein und titriert mit n Salzsäure, da bei diesen Lösungen meist auch die Alkalität zu bestimmen ist. Dann gibt man 10 ml einer 0,25 n Lösung von Eisen(II)-Ammoniumsulfat, 3 Tropfen 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 40 ml konzentrierter Salzsäure zu. Nach 1 Minute versetzt man mit 20 ml Phosphorsäure-Acetat-Puffergemisch, verdünnt mit Wasser auf 200 ml, fügt 3 Tropfen Diphenylaminsulfonatlösung zu und titriert mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung bis zum Farbumschlag nach Violett. Für je 6 Tropfen Indikatorlösung ist eine Korrektur von 0,05 ml 0,1 n Dichromatlösung anzubringen. Das Puffergemisch wird durch Ergänzen von 250 ml konzentrierter Phosphorsäure mit 4 n Natrium-

[1] Analytic. Chemistry **19**, 342 (1947).
[2] Ind. eng. Chem., Anal. Edit. **16**, 370 (1944).

acetatlösung auf 1 Liter bereitet. Zur Herstellung der Indikatorlösung löst man 0,30 g Bariumsalz der Diphenylaminsulfonsäure in 100 ml Wasser, fügt 0,5 g Natriumsulfat zu und filtriert vom Bariumsulfat ab.

Etwas geringer als bei dieser Methode ist die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Werte bei einer anderen von den Verfassern angegebenen Methode, die eine Modifikation des Verfahrens von F. DE BACHO[1] darstellt. Die Resultate stimmen aber auch hier noch recht gut überein.

10 ml Probenlösung werden zunächst wie oben mit n Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert. Dann fügt man 30 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung und 20 ml konzentrierter Salzsäure zu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Man erhitzt nun und hält 8 bis 10 Minuten im Sieden. Wenn sich die Flüssigkeit wieder auf 40 bis 70° abgekühlt hat, gibt man 5 ml Jodmonochloridlösung sowie 5 Tropfen Methylorangelösung zu und titriert den Arsenitüberschuß mit 0,1 n Kaliumbromatlösung zurück. Die Jodmonochoridlösung ist 0,005 m bezüglich des JCl und wird erhalten durch Lösen von 0,279 g Kaliumjodid und 0,178 g Kaliumjodat in 250 ml Wasser mit darauffolgendem Zusatz von 250 ml konzentrierter Salzsäure.

D. WILLIAMS und Mitarbeiter untersuchten drei Verfahren zur Feststellung des Gehaltes an *Chlorat-Ion* in den Lösungen der Chloralkalielektrolyse und des 50%igen Handelsätznatrons, nämlich eine reduktometrische Methode mit Ferrosulfat-Kaliumdichromat, eine jodometrische und eine colorimetrische Methode. Bei der reduktometrischen Arbeitsweise wird in schwefelsaurer Lösung mit einem Überschuß an Eisen(II)-Sulfat (ohne Molybdatzusatz) versetzt und dann mit Kaliumdichromat und Diphenylaminsulfonat als Indikator zurücktitriert[2]. Die Ungenauigkeitsgrenze der Methode, welche frei ist von konstanten Fehlern, liegt unter den besten Bedingungen bei $\pm$ 0,0023% Natriumchlorat für Proben, welche 0,067% $NaClO_3$ enthalten. Unter Betriebsverhältnissen beträgt die Streuung $\pm$ 0,0046% bei 0,067% Gehalt. Das Verfahren kann bis herunter zu einem Gehalt von 0,01% angewendet werden. Für geringere Mengen an Chlorat dient das jodometrische oder colorimetrische Verfahren, von denen jedes noch für 2 bis 3 Teile $NaClO_3$ je Million Teile Lösung anwendbar ist.

Bei dem von D. WILLIAMS und C. C. MEEKER[3] angegebenen *jodometrischen* Verfahren wird die zu untersuchende Probe in saurer Lösung mit Kaliumjodid gekocht, das entstehende Jod in verdünnter Kaliumjodidlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert. Der Fehler durch Luftoxydation des Jodids wird dadurch auf ein Minimum herabgesetzt, daß man die Konzentrationen an Säure und Jodid möglichst niedrig hält. Die Störung durch Eisen ist stöchiometrisch und kann daher durch Anbringen einer sich aus dem Eisengehalt ergebenden Korrektur ausgeschaltet werden. Für Mangan wird eine gleichbleibende Korrektur angebracht. Da die Methode darüber hinaus noch einen konstanten Fehler von — 4% des vorhandenen Chlorates hat, wird bei der Berechnung ein empirischer Faktor angewendet. Die optimale Genauigkeit

[1] Ann. chim. applicata **12**, 153 (1939).
[2] WILLIAMS, D.: Ind. eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 533 (1945).
[3] Ind. eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 535 (1945).

der Methode beträgt ± 0,46 Teile/Million für eine Probe mit 7,6 Teilen/Million Natriumchlorat.

Die von D. Williams und G. G. Haines[1] mitgeteilte *colorimetrische* Methode der Chloratbestimmung beruht auf der Oxydation von *o-Tolidin*, das dabei eine in saurer Lösung beständige Gelbfärbung gibt. Mit diesem Verfahren können noch 300 γ Natriumchlorat in 10 g 50%iger Natronlauge bestimmt werden. Eine Einzelbestimmung braucht 15 Minuten, bei Serienanalysen können 10 Bestimmungen in 80 Minuten durchgeführt werden. Die Genauigkeit dieser colorimetrischen Methode beträgt unter den günstigsten Bedingungen ± 0,20 Teile/Million in einer Probe mit 5,00 Teilen/Million Natriumchlorat. Wie bei der jodometrischen Methode verursachen Eisen und Mangan positive Fehler, und zwar beide proportional ihrer Konzentration, so daß entsprechende Korrekturen angebracht werden müssen. Die Probe darf nicht mit Gummistopfen oder anderen organischen Materialien in Berührung kommen[2].

Zur Herstellung der o-Tolidinlösung wird 1,0 g des Reagenses mit einem kleinen Teil eines Gemisches von 100 ml konzentrierter Salzsäure und 400 ml Wasser versetzt; nach Überspülen in einen Literkolben wird der Rest der verdünnten Säure zugegeben. Nach Zusatz von 500 ml Wasser wird erhitzt, bis sich das Reagens gelöst hat. Bei Zusatz dieser Reagenslösung zur alkalischen Probelösung ensteht ein weißer Niederschlag, der sich aber während des Neutralisierens löst. Man läßt unter ständigem Kühlen auf 20 bis 25° konzentrierte Salzsäure aus einer Bürette zutropfen, bis die Lösung sauer geworden ist. Nach 8 bis 10 Minuten langem Stehen verdünnt man auf 100 ml und mischt durch, wobei sich alle abgeschiedenen Salze lösen müssen. In einem photoelektrischen Colorimeter wird die gelbe Farbe 10 Minuten nach dem Verdünnen gegen Wasser als Vergleichsflüssigkeit gemessen. Der Chloratgehalt wird einer Eichkurve entnommen.

R. Intonti und M. Gargiulo[3] bestimmen *Chlorat* und *Hypochlorit* nebeneinander auf jodometrischem Wege: Zu 10 ml der etwa 0,1 n Probelösung werden 20 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung sowie 18 ml 37%ige Salzsäure gegeben. Nach 15 Minuten wird mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert, ein Überschuß von Natriumhydrogencarbonat sowie etwas Stärkelösung zugefügt, worauf der Arsenitüberschuß mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert wird. Der so bestimmte Oxydationswert entspricht dem Gehalt an Chlorat und Hypochlorit. Die Bestimmung des Hypochlorits allein erfolgt in einer besonderen Probe nach einer von I. Bellucci[4] angegebenen Methode. Hiernach wird die das Hypochlorit enthaltende Lösung in einen bekannten Überschuß von 0,1 n Natriumarsenitlösung gegeben; nach 2 bis 3 Minuten wird mit 1:10 verdünnter Salzsäure vorsichtig so neutralisiert, daß Lackmus eben rot

---

[1] Ind. eng. Chem., Anal. Edit. **17**, 538 (1945).
[2] Vgl. auch Gad, G., u. H. Schlichting in diesem Bericht S. 82.
[3] Ann. chim. appl. **35**, 257 (1945); durch Chem. Abstr. **40**, 7071 (1946).
[4] Rend. ist. superiore sanità **6**, 97 (1943).

wird. Nach Zusatz eines geringen Überschusses an Natriumbicarbonatlösung und etwas Stärkelösung wird mit 0,1 n Jodlösung titriert. Aus der Differenz zwischen der verbrauchten Menge Jod- und Arsenitlösung ergibt sich der Hypochloritgehalt. Durch Subtraktion von dem wie oben beschrieben erhaltenen Verbrauch berechnet man die vorhandene Menge an Chlorat.

Zur Bestimmung von *Bromid* in Gegenwart von *Chloriden* oxydieren L. Farkas und M. Lewin [1] dasselbe mit einem bekannten Überschuß von Hypochlorit bei p_H 9 bis 9,4, reduzieren das gebildete Hypobromit mit Natriumphenolat und titrieren das überschüssige Hypochlorit mit Natriumarsenit- und Jodlösung. Dieses Vorgehen stützt sich auf ein von den gleichen Verfassern [2] angegebenes Verfahren zur Bestimmung von Hypobromit und Hypochlorit nebeneinander, bei welchem die von R. Chapin [3] beobachtete selektive Reduzierbarkeit des Hypobromids durch Natriumphenolat ausgenützt wird. Bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschrift überschreiten die Fehler nicht 0,2 % des vorhandenen Brom-Ions.

Man versetzt die 0,04 bis 0,08 g Alkalibromid enthaltende Probe in einem 300-ml-Erlenmeyerkolben mit 15 ml 0,1 n Natriumhypochloritlösung, puffert durch Zusatz von 1,7 bis 2 ml 5%iger Borsäurelösung und bringt dann auf 25 ml. Nach 5 Minuten gibt man schnell 6 ml 2 n Natronlauge und 8 ml 0,5%ige wäßrige Phenollösung zu und schüttelt kräftig. Betrug die Menge der Analysenlösung mehr als 8 bis 10 ml, so muß zur Erreichung einer 0,25 n Alkalität der Lösung mehr Natronlauge zugefügt werden. Nach 7 bis 10 Sekunden langem Schütteln werden 25 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung aus einem 50 ml-Becherglas zugesetzt. Die weitere Fortführung der Bestimmung des Hypochloritüberschusses geschieht nach den unten gemachten Angaben für die Bestimmung von Hypochlorit und Hypobromit nebeneinander. Wenn weniger als 0,04 g Bromid vorliegen, empfiehlt es sich, nur 0,04 n Hypochlorit- und Arsenitlösung und 0,02 n Jodlösung zu verwenden. Auch die Menge des zugefügten Phenols soll geringer sein, wohingegen die übrigen Arbeitsbedingungen die gleichen bleiben.

Die Bestimmung von *Hypobromit* und *Hypochlorit* nebeneinander wird nach L. Farkas und M. Lewin [2] folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wird in einer Probe die Summe beider Hypoverbindungen in der üblichen Weise mit Natriumarsenit und Jodlösung bestimmt. In einer weiteren Probe der zu untersuchenden Lösung bestimmt man dann das Hypochlorit allein nach Reduktion des Hypobromits mit Natriumphenolat. Hierzu wird die 0,1 bis 0,9 Millimole Hypochlorit und 0 bis 0,9 Millimole Hypobromit enthaltende Probe in 30 ml Wasser gelöst. Wenn die Lösung gepuffert ist, folgen noch 2 ml 2 n Natronlauge. Zu der gesamten, in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben befindlichen Lösung

[1] Analytic. Chemistry **19**, 665 (1947).
[2] Analytic. Chemistry **19**, 662 (1947).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2211 (1934).

gießt man schnell und unter starkem Schütteln eine Mischung von 10 ml 0,5%iger wäßriger Phenollösung und 10 ml 2 n Natronlauge. Die zugegebene Alkalimenge muß so groß sein, daß die Lösung bezüglich ihrer Hydroxyl-Ionenkonzentration am Ende 0,25 normal ist. Das Schütteln wird 7 bis 10 Sekunden fortgesetzt, worauf auf einmal 25 ml 0,1 n Natriumarsenitlösung aus einem Becherglas zugesetzt werden. Dieses wird zweimal mit destilliertem Wasser und dann, 5 Minuten später, mit 7,5 ml 5%iger Natriumhydrogencarbonat-Lösung nachgespült. Dann wird unter starkem Schütteln tropfenweise 2 n Essigsäure zugesetzt, bis Kohlendioxydentwicklung einsetzt. Der Überschuß an Natriumarsenit wird unter Verwendung von 10 Tropfen 1%iger Stärkelösung zurücktitriert.

Für die Bestimmung von Bromat, Chlorat, Bromid und Chlorid nebeneinander geben die Verfasser Hinweise; es handelt sich dabei um jodometrische Differenzmethoden, die u. a. mit Eisen(II)-Sulfat arbeiten.

Zur Bestimmung von *Jodid* oder *Cyanid* fällen J. P. Mehlig und M. J. Shepherd[1] in salpetersaurer Lösung mit einem Überschuß an Standard-Silbernitratlösung, filtrieren und titrieren den Überschuß an Silbernitrat mit Kaliumjodidlösung zurück, bis mit Stärkelösung und Cer(IV)-Salz als Indikatoren eine blaugrüne Färbung auftritt.

Freies *Jod*, *Jodid* und *Dichromat* nebeneinander auf volumetrischem Wege zu bestimmen, ist nach J. Halldin und C. O. Björling[2] auf folgende Weise möglich: Zunächst wird das freie Jod in neutraler wäßriger Lösung mit Thiosulfat titriert. In einer zweiten, aber angesäuerten Probe wird durch Titration und Thiosulfat das freie Jod zusammen mit dem Dichromat-Ion bestimmt; Voraussetzung ist hierbei, daß ein Überschuß an Jod-Ion vorhanden ist. Um die Summe Jod + Jod-Ion zu bestimmen, läßt man eine dritte Portion der wäßrigen Lösung aus einer Pipette langsam in heiße Hydrazinsulfatlösung ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) fließen. Dadurch wird das Dichromat-Ion zu Chrom(III)-Ion reduziert, worauf man das Jod mit Silbernitrat nach Volhard titriert.

Der Gehalt an *freiem Jod*, *Jodwasserstoffsäure* und *Kaliumjodid* in *Jodtinktur* kann nach P. Balatre[3] wie folgt bestimmt werden: Etwa 2 g Jodtinktur (p) werden in ein Gefäß, das 25 ml Wasser enthält, eingewogen und mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. Der Gehalt an freiem Jod beträgt, wenn hierzu N ml gebraucht wurden, $N \cdot 1{,}27/p$ Prozent. Die farblose Lösung wird dann mit 2 ml 5%iger, genau neutraler Kaliumjodatlösung versetzt, worauf das hierbei frei gewordene Jod wieder mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert wird. Bei einem Verbrauch von n ml liegen $n \cdot 1{,}27/p$ Prozent Jod als Jodwasserstoffsäure vor. Jetzt wird die Lösung mit 5 Tropfen neutraler 5%iger Kaliumchromatlösung versetzt und mit 0,1 n Silbernitratlösung bis zum Um-

[1] Chemist Analyst **35**, 81 (1946); durch Chem. Abstr. **41**, 1952 (1947).
[2] Svensk. Farm. Tidskrift **47**, 507 (1943); durch Chem. Abstr. **38**, 5469 (1944).
[3] Ann. pharm. franç. **5**, 145 (1947); durch Chem. Zbl. (Verl. Chemie) **118**, II, 1013 (1947).

schlag von Gelb nach Orange titriert. Wurden hierzu N′ ml verbraucht, so beträgt der Gehalt an Kaliumjodid [N′— (N + 7/6 n)] · 1,66p Prozent.

In *biologischem Material* bestimmt B. K. Shahrokh [1] das *Jod* auf *mikrochemischem Wege*, indem er die Substanz in einem Mikro-Kjeldahlkölbchen zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumchlorat zerstört und zugleich das Jod zu Jodat oxydiert. Die erhaltene Lösung bringt man dann in einen 50 ml-Erlenmeyerkolben und titriert das Jodat in einem Gesamtvolumen von etwa 15 ml nach Zusatz von Kaliumjodid mit 0,01 bis 0,001 n Natriumthiosulfat.

Hidehiro Goto und Emiko Sudo [2] nützen die katalytische Beschleunigung der Reduktion von Cer(IV)-Ionen durch Arsenit unter der Einwirkung von *Jod-Ionen* zu deren Bestimmung aus. Die Abnahme der Cer(IV)-Konzentration wird dabei mit dem Pulfrich-Photometer gemessen. Die quantitative Auswertung der Reaktion ist dadurch möglich, daß eine lineare Beziehung zwischen dem reziproken Wert der Dauer der Abnahme der Cer(IV)-Konzentration (von der Anfangsmenge bis zu einer gewissen geringeren Menge gerechnet) und der Konzentration an Jod-Ionen besteht. Bei Verwendung von 0,03 n Cer(IV)-sulfatlösung und 0,1 n Arsenitlösung hat sich eine Säurekonzentration als günstig erwiesen, die einer 6 bis 8 n Schwefelsäure entspricht.

W. G. Gross, L. K. Wood und J. S. McHargue [3] haben unter Benutzung an sich bekannter Grundlagen eine Methode zur *spektrophotometrischen* Bestimmung kleinster Mengen *Jod* von 1 bis 14 γ ausgearbeitet. Der erste Teil des Verfahrens beruht auf der Oxydation mit Chrom(VI)-oxyd, Zerstörung des überschüssigen Chrom(VI)-oxyds durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure und Destillation des Jods nach Zusatz von Phosphorsäure. Vorgelegt wird 1 ml n Natronlauge.

Das Destillat wird dann siedend mit gesättigter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, mit Schwefelsäure angesäuert und bis zur vollständigen Entfärbung mit Natriumnitritlösung versetzt. Nach Zusatz von Harnstoff zur Zerstörung der überschüssigen salpetrigen Säure wird die erkaltete Lösung mit Kaliumjodid und Stärkelösung versetzt. Nach 30 bis 45 Minuten langem Stehen wird die erhaltene Blaufärbung bei 575 mμ spektrophotometrisch gemessen; beim Stehenlassen darf die blaue Lösung nicht der direkten Einwirkung von Sonnenlicht ausgesetzt sein. A. Eichler.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

W. Dick. H. Freytag.

Literatur. C. Weygand: *Organisch-chemische Experimentierkunst.* Zweite verbesserte Auflage, bearbeitet von Th. Siebenmark. XII, 824

[1] J. of Biol. Chem. **147**, 109 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 145 (1944).
[2] J. Chem. Soc. Japan **63**, 1324 (1942); durch Chem. Abstr. **41**, 3013 (1947).
[3] Analytic. Chemistry **20**, 900 (1948).

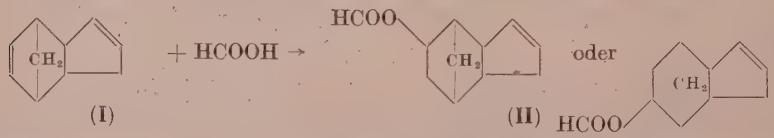
Seiten mit 258 Abbildungen im Text. Gr.-8°. Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig 1948. Preis geb. DM. 53,40.

Von dem im Jahre 1938 erschienenen, von C. WEYGAND bearbeiteten Werk[1] liegt nun die Neubearbeitung vor. Sie ist von C. WEYGAND begonnen und nach seinem frühen Tod (gefallen am 18. April 1945) von TH. SIEBENMARK in der von ihm gewünschten und bewährten Form weitergeführt. Der behandelte Stoff ist wiederum in 3 Teile gegliedert. Der erste Teil beschreibt die Materialien und die Operationen und der zweite umfangreichere Teil die Reaktionen. Der dritte Teil enthält die chemische und physikalische Kennzeichnung der organischen Verbindungen. Die wesentlichen Neuerungen dieses Arbeitsgebietes, die in der Literatur bis zum Jahre 1945 niedergelegt sind, finden in der Neuauflage Berücksichtigung. Die vielen Hinweise auf Literaturstellen, in denen Einzelheiten der erwähnten Verfahren zu finden sind, ermöglichen eine übersichtliche Behandlung dieses so umfangreichen Gebietes. Das Erscheinen der zweiten Auflage wird von vielen Organikern begrüßt werden. Dieses Buch wird beim organischen Arbeiten wertvolle Dienste leisten.

W. DICK.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die quantitative Bestimmung von Dicyclopentadien (I) gelang F. BERGMANN und HELENE JAPHE[2] durch Addition von Ameisensäure an eine Doppelbindung und Verseifung des entstandenen Formiats (II) mit alkoholischer Kalilauge unter Bestimmung ihres Überschusses.



(I) (II)

Man vermischt 2,5 g Probe mit 2,5 g 99—100%iger Ameisensäure und erhitzt unter Rückfluß 5 Std lang im Ölbad bei 135—140° C. Nach Entfernung des Kolbens wird der Kühler mit etwa 25 ml Benzol ausgespült und die Lösung, vereint mit dem Spülbenzol, in einen Scheidetrichter übergeführt. Die Benzolschicht wird zuerst mit 15 ml Wasser und dann mit 15 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung zur Entfernung des HCOOH-Überschusses behandelt. Die Trennung der Schichten erfolgt rasch. Die Benzolschicht wird in den Reaktionskolben zurückgegeben und mit genau 50 ml 0,5 n alkoholischer Kalilauge versetzt. Hierauf erhitzt man 6 Std am Rückflußkühler, läßt abkühlen, spült den Kühler mit 25 ml Alkohol und titriert den KOH-Überschuß mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein zurück.

$$\% \text{ Dicyclopentadien} = 6{,}6\ (a - b)/\text{Einwaage}.$$

Darin bedeutet a die Anzahl ml Säure, die zur Neutralisation der 0,5 n alkoholischen Kalilauge nötig ist, b jene ml, die zur Rücktitration er-

[1] Diese Z. **114**, 440 (1938).

[2] Analytic. Chemistry **20**, 146 (1938).

forderlich sind. Die Genauigkeit beträgt 0,5%. Verunreinigungen in technischen Fertigungen stören nicht. Höhere Polymere stören hingegen und müssen durch fraktionierte Destillation vorher abgetrennt werden. H. Freytag.

Die nepholometrische Cholesterinbestimmung wurde von Lothar Koniakowsky und Fritz Knüchel[1] unter Verwendung des Verfahrens zur Cholesterinextraktion von R. Schönheimer und W. M. Sperry[2] sowie der nephelometrischen Methode von Mühlbeck, Kaufmann und Wolff[3] neu entwickelt. Das neue Verfahren ist genau, einfach, sparsam im Reagenzienverbrauch und benötigt gegenüber den bisherigen Verfahren wesentlich weniger Zeit.

Zur Festlegung der Cholesterineichkurve werden von einer Stammlösung in Methylalkohol-Aceton (1:1) 0,05—0,40 mg Cholesterin entsprechende Mengen in Reagensgläser gefüllt und jeweils soviel des Lösungsmittels zugefügt, daß das Endvolumen 2,5 ml beträgt. Man setzt 2 Tropfen Natronlauge und 2 ml Aceton-Äther (1:2) sowie 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung (1%ig) in Methylalkohol zu, neutralisiert tropfenweise mit Salzsäure, gibt 1 ml Digitoninlösung und 2 ml destilliertes Wasser zu, schüttelt gut durch und photometriert direkt nach 3 Std. Der Blindprobe wird 1 ml Methylalkohol-Aceton (1:1) zugesetzt. Die Photometrierung erfolgt mit dem Pulfrich- oder Lange-Photometer (Blaufilter BG 19). Bis zu einer Extinktion von 0,170 erhält man eine lineare Kurve.

Zur Bestimmung des freien Cholesterins werden zu 15 ml siedendem Methylalkohol-Aceton (1:1) 0,8 ml Serum tropfenweise unter Bewegen zugegeben, dann wird nochmals kurz aufgekocht, in einen Meßzylinder von 25 ml filtriert und bis zu einem Gesamtvolumen von 20 ml mit dem gleichen Gemisch nachgewaschen. Das Filtrat mischt man durch und pipettiert 5 ml davon in ein Reagensglas. Man fügt 1 ml Digitoninlösung und 1 ml destilliertes Wasser zu, versetzt nach 3 Std. mit 2 ml Aceton-Äther (1:2), schüttelt durch und photometriert. Die Blindprobe enthält auch 5 ml enteiweißtes Filtrat und anstatt der Digitoninlösung 1 ml Methylalkohol-Aceton (1:1).

Vom gleichen Filtrat werden 2,5 ml zu Bestimmung des Gesamtcholesterins genommen. Man fügt 2 Tropfen 50%ige Kalilauge zu, erwärmt auf dem Wasserbade 30 min lang und setzt nach dem Abkühlen 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung, 2 ml Aceton-Äther (1:2) und tropfenweise 5%ige Salzsäure bis zum Farbumschlag zu. Dann werden 1 ml Digitoninlösung und 2 ml Wasser zugegeben und nach dreistündigem Stehen gegen eine genau so vorbereitete, nur statt 1 ml Digitoninlösung 1 ml Methylalkohol-Aceton enthaltende Blindprobe gemessen. Wenn E die Extinktion bedeutet, so errechnen sich aus der aufgestellten Kurve

[1] Klin. Wchschr. **27**, 228 (1949).
[2] J. biol. Chem. **106**, 745 (1934).
[3] Klin. Wchschr. **1930**, 2019; **1932**, 284.

mg% Gesamtcholesterin = 1219,52 E — 10,98 und
mg% freies Cholesterin = 792,69 E — 14,27

Wichtig ist, daß Methylalkohol, Aceton und Äther im höchsten Reinheitsgrade angewendet werden. Sie dürfen allein und im Gemisch mit destilliertem Wasser auch nach 24 Std keine Trübungen liefern.

H. Freytag.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Acker. H. Freytag.

Einige Mikro- und Mesomikromethoden der Milchanalyse beschreibt F. Münchberg[1]. Diese Verfahren sind dort notwendig, wo nur geringe Mengen (Frauenmilch) zur Verfügung stehen. Refraktometrisch können bei Verwendung eines Hilfsprismas noch 0,05—0,1 ml Serum untersucht werden. Für die Ermittlung des p_H-Wertes liefert die Tüpfelmethode mit Indikatorpapier oder auf Tüpfelplatten mit geeigneten Indikatorlösungen hinreichend genaue Werte. Auch Peroxydase kann nach der Tüpfelmethode bestimmt werden. Die Seren werden in den gleichen Mengenverhältnissen wie bei den Makromethoden hergestellt, wobei von jeweils 1 ml Milch ausgegangen wird. Die Reagenzien werden mit Mikrobüretten zugefügt, in spitz zulaufenden Zentrifugengläsern zentrifugiert und, falls Filtration notwendig ist, in Mikrofiltriereinrichtungen filtriert. Bei der refraktometrischen Untersuchung der Frauenmilch hat sich besonders das Quecksilberoxydnitratserum bewährt.

L. Acker.

Die quantitative Bestimmung von Vanillin und Äthylvanillin nach R. Fischer und G. Kocher[2] beruht darauf, daß das durch Extraktion mit wasserfreiem Aceton gewonnene und besonders gereinigte Gemisch der beiden Substanzen durch Mikroschmelzpunkt und Brechungsindex der Schmelze identifiziert wird. Bei Vanillinzucker verfährt man folgendermaßen: 10 g werden im Allihnschen Rohr unter Ausschluß von Tageslicht mit etwa 25 ml wasserfreiem Aceton durchgewaschen. Das Filtrat wird durch eine mit 0,2 g Carbo activatus oder 0,3 g Al_2O_3 beschickte Säule gegossen und nachgewaschen. Das farblose Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand gewogen. Ausschluß von Tageslicht ist notwendig, künstliche Beleuchtung schadet nicht. Die erhaltenen Krystalle werden fein zerrieben und mit Glaspulver ($n_D = 1{,}5609$) gemischt. Der Schmelzpunkt wird bestimmt und das Gemenge noch weiter

[1] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta **33**, 268 (1947).
[2] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta **33**, 131 (1947).

erhitzt, bis die Beckesche Linie verschwindet, die Glassplitter also nicht mehr sichtbar sind. Die dazu notwendige Temperatur wird abgelesen. Aus einer an den reinen Komponenten und Mischungen bekannter Zusammensetzung gewonnenen Eichkurve läßt sich für die gefundene Temperatur die zugehörige prozentuale Zusammensetzung ablesen. Der durchschnittliche Fehler wird mit 1,5 % angegeben; Mengen von 1—2 mg reichen noch zur Bestimmung aus. L. Acker.

Die Bestimmung des Theobromins und Coffeins in Kakao-Material hatte eine ausgedehnte Untersuchung von R. G. Moores und H. A. Campbell[1] zum Gegenstand. Die ausgearbeiteten neuen Methoden gestatten eine rasche und genaue Ermittlung beider Alkaloide. Ihr Prinzip besteht darin, das Pflanzenmaterial durch Percolieren mit heißem Wasser in Gegenwart von Magnesiumoxyd zu extrahieren, wobei MgO das lösliche Magnesiumsalz des Theobromins bildet, und den Extrakt durch Behandlung mit Zinkacetat und Kaliumferrocyanid zu klären, worauf man die geklärten Extrakte durch eine Fullererde-Säule adsorbiert und aus dieser mit verdünnter Natronlauge das Theobromin selektiv eluiert. Die alkalische Lösung bringt man mit Schwefelsäure auf p_H 6,4 und behandelt mit überschüssigem Silbernitrat. Die dabei gebildete Salpetersäure wird elektrometrisch mit Lauge titriert. Zur Coffein-Bestimmung wird der geklärte Extrakt mit Natriumphosphat alkalisch gemacht und das Coffein mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Chloroforms wird der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt und daraus die Coffeinmenge berechnet.

Theobromin-Bestimmung. An Reagenzien benötigt man eine Lösung von 219 g krystallisiertem Zinkacetat und 30 ml Eisessig in 1 Liter Wasser, eine Lösung von 106 g Kaliumeisen(II)-cyanid in 1 Liter Wasser, eine 1 n und eine 0,1 n $AgNO_3$-Lösung, eine 0,1 und 0,025 n NaOH-Lösung (carbonatfrei), eine 1 n und 0,1 n Schwefelsäure sowie eine 0.05 molare Pufferlösung von saurem K-Phthalat.

Ausführung: 2—3 g Probe, die etwa 40 mg Theobromin entsprechen sollen, werden in einer 200 ml-Schale mit 1 g Magnesiumoxyd (schwere Sorte) und 4 g Celite 545 (Adsorber) sowie mit 10 ml heißem Wasser zu einer dünnen Paste verrieben. Unter Verdünnung mit weiteren etwa 50 ml Wasser setzt man das Mischen fort und bringt das Gemisch in eine Extraktionsröhre mit Glaswollepfropfen und Celite 545-Filterboden (etwa 1 g) auf einer 1 Liter-Filterflasche. Das Vakuum wird so einreguliert, daß 500 ml Extrakt in 30—40 Minuten durchgehen, die Säule beim Percolieren nicht trocken wird und die Temperatur 80—90° C beträgt. Man neutralisiert den Extrakt mit n Schwefelsäure auf etwa p_H 6, verdampft im 1 Liter-Becherglas auf 150 ml, spült das Konzentrat mit wenig Wasser in einen 200 ml-Meßkolben (Gesamtvolumen etwa 170 ml), fügt 7 ml Zinkacetatlösung zu, mischt, gibt unter Schütteln 7 ml der Kaliumeisen(II)-cyanidlösung zu, füllt auf und mischt nochmals gut durch. Nach 3—5 Minuten filtriert man durch ein trocknes Faltenfilter unter Verwerfung der ersten 8 ml. 150 ml des Filtrats werden für die Adsorption vorbereitet. Die Adsorptionssäule enthält am Boden auf einem Glaswollepfropfen 0.5 g Celite 545 und darüber eine 10 mm hohe Schicht eines Gemisches von 1 Teil Celite 545 und 1 Teil Fullererde (6 g). Man saugt die geklärte Extraktlösung

[1] Analytic. Chemistry **20**, 40 (1949).

leicht durch die Säule, wäscht mit 50 ml Wasser nach, setzt die Säule auf eine andere Saugflasche und eluiert das Theobromin mit 75 ml 0,1 n Natronlauge. Dies ist nach 10—20 Minuten beendet. Dem Eluat fügt man 2 Tropfen eines Mischindikators (Lösung von 0,625 g Methylrot in 450 ml 95%igem Äthanol über Asbest filtriert; gemischt mit einer Lösung von 0,412 g Methylenblau in 50 ml Wasser) zu, neutralisiert mit n Schwefelsäure auf schwach rote Färbung, überführt die Lösung in ein 250 ml-Becherglas und stellt das Gesamtvolumen von 125 ml mit 0,025 n NaOH auf p_H 6,40 ± 0,05 ein. Hierauf versetzt man mit 25 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung und titriert unter ständigem Rühren elektrometrisch (Glas- oder Kalomelelektrode, Salzbrücke mit gesättigter $NaNO_3$-Lösung) mit 0,025 n NaOH auf p_H 6,40 ± 0,05. In völlig gleicher Weise verfährt man im Blindversuch. Die Berechnung erfolgt nach der Formel:

$$\% \text{ Theobromin} = \frac{100\,(\text{ml NaOH-Probe} - \text{ml NaOH-Blind})F}{\text{Einwaage}}$$

Der Theobrominfaktor F ergibt sich aus:

$$F = \frac{\text{geklärtes Gesamtvolumen}}{\text{analysierter Anteil}} \cdot \text{Normalität NaOH} \cdot 0{,}180$$

Bei Anwendung von 0,025 n NaOH und einem aliquoten Anteil von 150 ml sowie 200 ml geklärtem Gesamtvolumen beträgt der Faktor F = 0,006.

Reines und rohes Theobromin macht bei der Analyse Klärung und Adsorption überflüssig. Man pulverisiert das Material und wägt in einem 500 ml-Erlenmeyerkolben 0,1 g ein, fügt 250 ml Wasser zu, bedeckt den Kolben mit einem kleinen Trichter und kocht 30 Minuten. Dann filtriert man durch ein gewöhnliches Filter in ein 400 ml-Becherglas, wäscht das Filter mit 50 ml heißem Wasser aus, kühlt das Gesamtfiltrat auf Raumtemperatur ab, stellt auf p_H 6,40 ein, fügt 1 n $AgNO_3$ zu und titriert mit 0,025 n NaOH auf den gleichen Endpunkt zurück. Zum Blindversuch benutzt man 250 ml kochendes Wasser und 5 ml 1 n $AgNO_3$.

Für höchste Genauigkeit ist eine empirische Korrektion von 3% erforderlich, bei reinen Theobrominlösungen von 5%. Die Genauigkeit ist dann sehr befriedigend.

Coffeinbestimmung: 4 g Einwaage werden mit 2 g Magnesiumoxyd (schwere Sorte) und 8 g Celite 545 vermischt und wie bei der Theobrominbestimmung extrahiert. Der Extrakt wird neutralisiert und nach dem Einengen auf 150 ml mit Zinkeisen(II)-cyanid geklärt. Man fügt 10 ml der 0,5 molaren Lösung von $Na_3PO_4 \cdot 12\,H_2O$ zu 150 ml des Filtrats, füllt auf 200 ml auf und filtriert durch ein Faltenfilter. 150 ml dieses Filtrats schüttelt man fünfmal je 1 Minute mit jeweils 30 ml Chloroform aus. Das Chloroform zieht man nach jeder Ausschüttelung ab. Nach beendeter Extraktion gibt man 5 ml n Schwefelsäure zur Chloroformlösung, mischt durch, läßt etwa 10 Minuten stehen und zieht die Lösung durch einen Wattepropfen in einen 650 ml-Kjeldahl-Kolben ab. Die Säure wäscht man erneut mit 30 ml Chloroform. Die Gesamtchloroformmenge wird bis auf 15 ml abdestilliert. Im Chloroformextrakt ermittelt man den Gesamtstickstoff nach Kjeldahl-Gunning. Ausgehend von 180 ml Chloroform und unter Benutzung der gleichen Reagenzien wird ein Blindversuch angestellt.

$$\% \text{ Coffein} = \frac{100\,[\text{ml verbr. Lauge (Blindversuch)} - \text{ml verbr. Lauge (Probe)}] \cdot \text{Normalität der Lauge} \times 0{,}0485}{\text{Einwaage}}$$

H. Freytag.

Die chemische Bestimmung des Vitamins B_1 in Nahrungsmitteln und Körperflüssigkeiten nach H. Roth[1] beruht auf der Messung der Fluo-

[1] Z. Vitaminforsch. 19, 309 (1948).

rescenz des aus Aneurin gebildeten Thiochroms. Die eingewogene Probe, die 3—8 γ Vitamin B_1 enthalten soll, wird in einem Erlenmeyerkölbchen mit 20—50 ml 0,01 n Salzsäure versetzt, falls die Anwesenheit von Cocarboxylase die fermentative Freilegung des Aneurins nötig macht, auf p_H 4,0—4,2 eingestellt und je nach Lebensmittel mit Diastase oder Papain versetzt. Die Mengen an Reagenzien und Fermenten variieren je nach Lebensmittel (bei Hefe 0,5 g Einwaage, 20 ml Salzsäure, 0,2 g Diastase). Die Proben bleiben etwa 15 Stunden bei 38—40° stehen. Die nach Zentrifugieren gewonnenen Auszüge werden mit der vierfachen Menge Methanol und 0,5 ml-Bleiacetatlösung versetzt. Nach Abtrennung des Niederschlages durch Zentrifugieren (Nachwaschen mit 80%igem Methanol) werden die Auszüge auf 8 ml eingeengt. Diese Flüssigkeit wird in einen Schütteltrichter von 50 ml Inhalt übergeführt und durch Nachspülen auf 10 ml gebracht. Zwei Vergleichslösungen (10 ml einer Lösung von 5 mg Aneurinchlorid in 499 ml Wasser + 1 ml 2 n Salzsäure) werden analog behandelt. Nun gibt man 9 ml Oxydationsgemisch (hergestellt durch Mischen von 2 Teilen 1%iger Kaliumferricyanidlösung mit 7 Teilen 10 n Natronlauge) und 15 ml Butylalkohol zu und schüttelt aus. Zur Reinigung wird das Thiochrom aus der Butylalkoholschicht mit 5 ml n Salzsäure als salzsaures Salz ausgezogen. Die sauren Auszüge werden in einem Meßzylinder von 25 ml gesammelt; der Butylalkohol wird noch zweimal mit je 3 ml n HCl ausgeschüttelt. Nach Überführung der gesammelten Auszüge in einen Schütteltrichter läßt man in den Meßzylinder 8 ml 2 n NaOH-Lösung und 10 ml Butylalkohol einlaufen. Mit dieser Mischung werden die sauren Auszüge geschüttelt, anschließend wird die Lauge abgelassen. Man wiederholt nun die Reinigung des Thiochroms in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung von 0,2 n Salzsäure. Der salzsaure Auszug darf keine Fluorescenz — außer dem schwach gelben Leuchten des salzsauren Thiochroms — zeigen, andernfalls muß die Lösung durch eine Säule von Tierkohle filtriert werden. Die so gewonnenen und etwa gereinigten Auszüge werden in einem Schütteltrichter mit einer Mischung von 3 ml 2 n Natronlauge und 10 ml Butylalkohol geschüttelt. In Zentrifugengläsern wird die Butanolschicht mit Na_2SO_4 geklärt und nach kurzem Zentrifugieren werden die Lösungen gemessen. Für die Messung wird das Stufenphotometer nach Zeiss in Verbindung mit einer Hanauer Quarzlampe benutzt. Die am stärksten fluorescierende Vergleichslösung wird in einer 2 cm-Küvette in den rechten Küvettenhalter gebracht und die linke Trommel auf 100% D eingestellt. In den linken Küvettenhalter kommt die zu untersuchende Lösung; an der rechten Trommel werden die D % abgelesen. Berechnung:

$$\text{Aneurin in } \gamma = \frac{\text{Abgelesene D \%} \times 100}{10 \times \text{angewandte Probemenge}}$$

Die Genauigkeit der Bestimmung wird mit $\pm$ 3% angegeben.

L. Acker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

A. Eichler. L. Acker. H. Freytag. W. Grütz.

Die gleichzeitige elektrometrische Bestimmung von Halogen und Silber in photographischen Emulsionen ist nach H. T. Plasencia[1] auf folgende Art möglich: Von zwei Stücken im Format von 13×18 cm wird die Schicht durch Behandeln mit 100 ml siedender 25%iger Natronlauge oder durch Einwirkung von organischen Lösungsmitteln auf den Schichtträger von diesem abgelöst. Die im ersten Falle erhaltene natronalkalische Lösung wird zusammen mit dem Waschwasser auf 50 ml eingedampft, die im zweiten Falle erhaltene Emulsion wird mit einigen Millilitern warmen Wassers in Lösung gebracht und mit 50 ml 50%iger Natronlauge gekocht. In beiden Fällen wird durch Erwärmen auf dem Sandbad das Silber als Oxyd abgeschieden. Wenn die Flüssigkeit klar geworden ist, wird dekantiert oder filtriert und das Silberoxyd mit Wasser ausgewaschen, bis das Volumen des Filtrates mit dem Waschwasser 500 ml beträgt. Das Halogen kann dann darin in der üblichen Weise elektrometrisch titriert werden. Das Silberoxyd wird in 50%iger Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 500 ml verdünnt und mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure versetzt, worauf die elektrometrische Bestimmung des Silbers erfolgt. A. Eichler.

Über die Identifizierung von gepreßtem und rektifiziertem Olivenöl und Gemischen beider durch Messung der Fluorescenzdaten berichtet W. Ciusa[2]. Gepreßte Öle zeigen im UV-Licht eine gelbe, seltener grüne Fluorescenz, die auf die Anwesenheit kleiner Mengen Chlorophyll und Carotinoiden zurückgeht, während rektifizierte Öle blau fluorescieren, wofür wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe verantwortlich zu machen sind, die während der Rektifikation entstehen. Die Öle werden nach Wellenlänge, Sättigung und Helligkeit des Fluorescenzlichtes charakterisiert. Das UV-Licht einer Hanauer Quecksilberdampflampe fällt senkrecht auf die Öloberfläche, während das Photometerokular nach Haschek-Haitinger unter 45° auf die Oberfläche gerichtet ist. Bezüglich der Methodik verweist der Verfasser auf E. Haschek und M. Haitinger, Farbmessungen, Verlag Emil Haim & Co. Wien und Leipzig 1936. 20—25% rektifiziertes Öl sollen sich noch in Preßöl nachweisen lassen. L. Acker.

Einen mikroanalytischen Nachweis von Ölsäure und Linolsäure in Fetten und Ölen geben G. Gorbach und H. Malissa[3] an. Sie verseifen

[1] Sc. Ind. photogr. (französ.) [2], **14**, 101 (1943); durch Chem. Zbl. **115**, II, 1247 (1944).

[2] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta **33**, 159 (1947).

[3] Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta **33**, 145 (1947).

etwa 30 mg Fettsäuregemisch in einem Spitzröhrchen unter einem Mikrohaubenrückflußkühler mit 0,05 ml Kalilauge (d = 1,27) nach Zugabe einer geringen Menge Alkohol etwa 5 Minuten bei 110—120°. Danach wird 1 ml heißes Wasser zugegeben. Nach Abkühlen fügt man 1—2 ml einer 1,5%igen $KMnO_4$-Lösung hinzu bis zur bleibenden Rotviolettfärbung und läßt 10 Minuten einwirken. Das entstandene MnO_2 wird mit 6%iger schwefliger Säure entfärbt. Man erhält einen weißen, leicht filtrierbaren Niederschlag, den man mit dem Filterstäbchen abfiltriert. Der trockene Niederschlag wird mit 1 ml Petroläther 3 Minuten lang zur Entfernung der Nichtoxysäuren extrahiert. Zur Trennung der Dioxystearinsäure von der Sativin-(Tetraoxystearin-)säure wird der Rückstand 2—3mal mit je 1 ml Äther extrahiert. Die im Filtrat befindliche Dioxystearinsäure wird nach Abdampfen des Äthers aus 92%igem Alkohol umkrystallisiert. Sativinsäure befindet sich im ätherunlöslichen Rückstand. Beide Säuren werden durch Schmelzpunkt, Säurezahl und Krystallform identifiziert. L. Acker.

Bestimmung kleiner Calciummengen in pflanzlichem Material. Hierzu entwickelte Edward H. Tyner eine colorimetrische Schnellmethode[1]. Durch sie erfaßbar sind Ca-Mengen von 0,4—1,1 mg. Das Verfahren beruht auf der Messung der Färbungsverminderung einer Chloranilsäure- (2,5-Dichlor-3,6-Dioxychinon)-Lösung[2] infolge Ausfällung des Ca-Chloranilats. Die zweibasische Säure ist wenig wasserlöslich, die Lösung besitzt eine permanganatähnliche Färbung. Das Ca-Salz ist rötlich-purpurn, krystallin und leicht filtrierbar. Die Lösung der Chloranilsäure hat ein Durchlässigkeitsmaximum bei $\lambda = 550$ mμ. Das Beersche Gesetz gilt bei dieser Wellenlänge im Konzentrationsbereich 4 bis 14 mg Säure in 50 ml Flüssigkeit. Der p_H-Wert ist auf die Färbung der Lösung von beträchtlichem Einfluß. Das Maximum der Entfärbung bei der Ca-Fällung ist nach 3 Stunden erreicht. Hinsichtlich des Verhaltens gegen Essigsäure wurde gefunden, daß 0,1 n Essigsäure der Lösung pflanzlicher Asche in verdünnter HCl zugefügt werden darf. Auch die Stabilität und die Temperatureinwirkung auf die Durchlässigkeit der Chloranilsäurelösung wurde studiert.

Ausführung: Man stellt eine 0,1%ige Chloranilsäurelösung her, indem man 1 g Chloranilsäure in 500 ml Wasser von etwa 50° C löst, kühlt, auf 1 Liter verdünnt und filtriert. 1 g des gründlich gemischten, fein gemahlenen Pflanzengutes wird in einem 50 ml-Pyrex-Becher im elektrischen Muffelofen bei 450° C verascht. Man befeuchtet die Asche mit einigen Tropfen destillierten Wassers, löst in 5 ml verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in 5 ml 0,1 n Essigsäure, erwärmt einige Minuten und läßt auskühlen. Man überspült hierauf in einen 100 ml-Meßkolben, füllt mit destilliertem Wasser auf, mischt und filtriert durch ein Blaubandfilter in einen trocknen Erlenmeyerkolben. Sodann mißt man aliquote Mengen für verschiedene Ca-Bereiche in 50 ml-Meßkolben ab: 15 ml für 0,2—0,4%, 10 ml für 0,4 —1,1%, 5 ml für 1,1—2,2% , 3 ml für 2,2—3,7% und 2 ml für 3,7—5,5%

[1] Analytic. Chemistry **20**, 76 (1948).

[2] Schluss: Liebigs Ann. Chem. **48**, 315 (1843); Jackson, C. R, u. R. D. Maclaurin: Amer. Chem. J. **37**, 87 (1907).

Ca. Man bringt diese Mengen auf 20 ml, fügt 10 ml der 0,1%igen Cloranilsäurelösung hinzu, mischt durch Umschwenken und läßt unter häufigem Schwenken bei einer 30° C nicht übersteigenden Temperatur 3 Stunden oder über Nacht stehen. Eine Reihe Standardlösungen von 0,05 und 1,0 mg Ca wird mit jeder Serie der Probelösungen verglichen. Wenn der Ca-Gehalt der zu untersuchenden Lösung viel höher als 1,0 mg Ca liegt, benutzt man einen kleineren aliquoten Teil der Probelösung. Nach 3 Stunden bringt man die Kolbeninhalte mit destilliertem Wasser auf 50 ml, mischt und filtriert durch ein Blaubandfilter in trockene Kolben. Dann photometriert man gegen reines Wasser bei 550 mμ. Unter Benutzung bekannter Lösungen konstruiert man eine Eichkurve und ermittelt aus ihr den Ca-Gehalt.

Im Vergleich zur volumetrischen Methode liefert die colorimetrische im Mittel um 4,8% höhere Werte. Infolge Bildung löslicher Komplexverbindungen stören Fe(III) und Al. Cu(II), Mn(II), Ba und Sr geben Niederschläge. In pflanzlichem Material sind sie nur in kaum ins Gewicht fallenden Mengen vorhanden. Dies gilt auch für den im allgemeinen möglichen Fehler durch Okklusion von Mg, K und Na. Die neue Methode liefert genügend genaue Ergebnisse. H. Freytag.

Zur Mikrobestimmung des Bors in frischem Pflanzengewebe entwickelte Herbert W. Winsor[1] eine Methode, bei der die zu untersuchenden Gewebestücke mit einer besonders konstruierten Zange in stets gleicher Form herausgeschnitten werden können. Das Prinzip der Methode ist die colorimetrische Messung der Curcumafärbung.

Einleitend zeigt der Verfasser die Unbrauchbarkeit von Filtrierpapieren, die alle selbst wechselnde Mengen Bor enthalten, für Mikro-Borbestimmungen. Für diese Papiere wurde die gleiche Methode angewendet wie bei den pflanzlichen Geweben. Auch die Borbestimmung durch vorangehende Trocknung und Veraschung des Pflanzenmaterials ist ungeeignet, da hierbei, in Abhängigkeit von der Temperatur, flüchtige Borverbindungen verlorengehen, um so mehr, je höher die Temperatur ist.

Die empfohlene Methode bedient sich einer Lösung zur Gewebeextraktion, die durch Verdünnung einer Stammlösung, die aus gleichen Teilen n HCl und 0,1 m KCl-Lösung besteht, mit 3 Teilen Wasser gewonnen wird. Das Gewebematerial wird mit der erwähnten Zange zu 8 Streifen (2,5 × 25,0 mm) aus einem oder auch acht einzelnen Blättern herausgeschnitten. Durch die Extraktion werden nur etwa 40% des vorhandenen Bors erfaßt, doch sind bei sorgsamer Durchführung die Werte reproduzierbar und stehen zu den Boraxzugaben zum Boden in ausgezeichneter Beziehung. Sie vermitteln demnach ein richtiges Bild von der Verteilung und Aufnahme des Bors durch pflanzliche Gewebe. Die colorimetrische Bestimmung erfolgt in Anlehnung an die Methode von J. A. Naftel[2].

An Reagenzien benötigt man neben der Extraktionslösung einer Lösung, hergestellt durch mehrtägiges Absetzenlassen einer Aufschwemmung von 2 g $Ca(OH)_2$ in 1 Liter Wasser und Abziehen der überstehenden klaren Lösung, einer Oxalsäurelösung, gewonnen aus 24 ml einer gesättigten Oxalsäurelösung, der 8 ml konzentrierte Salzsäure und 8 ml Wasser zugesetzt werden, worauf umgeschüttelt und in 200 ml 45° C warmes Wasser gegossen wird, und endlich einer Curcumalösung, die durch Extraktion von 1 g Curcumapulver mit 96%igem Äthanol bereitet wird.

Die 8 Gewebestreifen werden in trockener Porzellanschale mit 4 ml Extraktionslösung übergossen (25° C) und mit dem Glasstab zur guten Durchfeuchtung 25 Mi-

[1] Analytic. Chemistry **20**, 176 (1948). [2] Ind. eng. Chem. Anal. Edit. **11**, 407 (1947).

nuten lang gequetscht. Dann legt man die Streifen nahe dem Schalenausguß zueinander parallel, um sie mit dem Glasstab bequem festhalten zu können. Mit einer reinen, chemisch widerstandsfähigen Stahlpinzette werden die Streifen aufgenommen und mit der Extraktionslösung abgespült. Nun fügt man gerade soviel $Ca(OH)_2$-Lösung zu, als zur Neutralisation der Extraktionslösungsmenge erforderlich ist. Die zurückbleibende Lösung dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein. Nach dem Auskühlen gibt man 1 ml der frischen Oxalsäure zu und sammelt durch Neigen und Drehen der Schale den Rückstand. Nun werden 2 ml Curcumalösung zugefügt; man mischt rasch und setzt die Schale auf ein auf 56° C gestelltes Wasserbad. Vor Luftzug, direktem Sonnenlicht und anderen Störungen während des einstündigen Eindampfens ist zu schützen. Nach Erreichung völliger Trockenheit kühlt man die Schale im Eisschrank ab und nimmt den Rückstand in 6 ml 96%igem Äthanol auf. Nach fünfminütigem Stehen rührt man um und füllt in ein graduiertes Zentrifugierröhrchen von 15 ml. Der zusammengebackene Rückstand bleibt in der Schale. Man spült mit 4 ml Äthanol und bringt das Gesamtvolumen auf 10 ml. Das verkorkte Röhrchen schüttelt man gründlich durch und zentrifugiert langsam 10 Minuten lang. Anschließend colorimetriert man photoelektrisch und ermittelt den Borgehalt aus einer Eichkurve, deren Werte mit Borsäure unter gleichen Bedingungen gewonnen wurden. Alle Borwerte werden in μg, bezogen auf 10 cm^2 Blattgewebe, ausgedrückt. Mit Rücksicht auf die hohe Empfindlichkeit der Reaktion wird auch vorgeschlagen, die Extraktionslösung mit neuer zu verdünnen und von ihr aliquote Teile wie beschrieben zu verwenden. H. Freytag.

Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums im Boden durch Laktatextraktion. Bei der Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums im Boden ist nur der Anteil von Wichtigkeit, der von der Pflanze aufgenommen werden kann. Da die Pflanze saure Wurzelausscheidungen zur Lösung der Nährstoffe im Boden benutzt, hat man, um ähnliche Bedingungen zu schaffen, die schwachdissoziierte Milchsäure gewählt, um den Pflanzen äquivalente Mengen an Phosphorsäure und Kalium in Lösung zu bringen.

Das Verfahren ist von H. Egnér[1] für die Bestimmung von Phosphorsäure ausgearbeitet und von H. Rhiem[2] auch auf die Bestimmung des Kaliums ausgedehnt worden.

Die Extraktion des Bodens nach H. Rhiem geschieht in folgender Weise: 5 g lufttrockene Feinerde (durch ein 2 mm-Sieb gesiebt) werden in Egnér-Schüttelflaschen, die auf Kalifreiheit geprüft sind, mit 250 ml Lactatpufferlösung $1^1/_2$ Stunden lang bei Zimmertemperatur (15—20° C) unter Benutzung einer Schüttelmaschine geschüttelt.

Die Lactatpufferlösung wird wie folgt hergestellt: 1. Konzentrierte Lactatlösung. 1 Mol chemisch reines Calciumlactat [$(CH_3CHOH\,COO)_2Ca \cdot 5\,H_2O = 308{,}23$ g] wird in etwa 2 Liter heißem Wasser gelöst. Man gibt 1 Mol Salzsäure zu (z. B. 1000 ml n HCl) und füllt nach dem Erkalten auf 4 Liter auf. Zur Vermeidung von Pilzwachstum werden einige Tropfen Chloroform zugesetzt. Die Lösung ist etwa eine Woche haltbar. Der p_H-Wert der konzentrierten Lactatlösung beträgt 3,2. 2. Die Extraktionslactatlösung. Die Extraktionslösung stellt man durch

[1] Vgl. diese Z. **101**, 153 (1935), **107**, 444 (1936).

[2] Z. Pflanzenernähr. u. Bodenkunde **31**, 346 (1943).

Verdünnen der konzentrierten Lactatlösung auf das 25fache her: 40 ml konzentrierter Lactatlösung werden mit H_2O auf 1 Liter aufgefüllt. Die Extraktionslösung ist also 0,02 n an Calciumlactat und 0,01 n an Salzsäure. Ihr p_H-Wert beträgt 3,7. Die Extraktionslösung muß vor Gebrauch frisch hergestellt werden.

Die Bestimmung der Phosphorsäure erfolgt durch Anfärben der filtrierten Lösung nach der Vorschrift von K. C. Scheel[1] mittels Monomethyl-Paraamidophenolsulfat (Photo-Rex, Merck), mit dem die zu untersuchende Lösung unter Zusatz einer schwefelsauren Lösung von Ammoniummolybdat versetzt wird. Nach Beendigung der Reaktion wird zur Pufferung der freien Schwefelsäure eine äquivalente Menge Natriumacetatlösung zugesetzt, wodurch die Farbtiefe längere Zeit erhalten bleibt. Die Farbtiefe wird dann im lichtelektrischen Colorimeter gemessen.

Die Bestimmung des Kaliums erfolgt im Flammenphotometer nach Rhiem-Lange[2]. Das von H. Rhiem und B. Lange konstruierte Spezialgerät besitzt durch Anwendung eines sehr lichtempfindlichen Photoelementes in Verbindung mit einem lichtstarken Kondensor und dem besonders empfindlichen Multiflexgalvanometer eine besonders starke Empfindlichkeit. Die Bestimmung des Kaliums gestaltet sich sehr einfach aus der filtrierten Extraktionslösung.

Die Leistungsfähigkeit der Methode zur Bestimmung der leichtlöslichen Nährstoffe Phosphorsäure und Kalium in Böden ist von P. Lederle[3] unter verschiedenen Bedingungen und bei verschiedenen phosphor- und kalihaltigen Stoffen im Vergleich mit der Keimpflanzenmethode nach H. Neubauer[4] untersucht worden. H. Neubauer benutzte zur Extraktion des Bodens Roggenkeimpflanzen, in deren Asche er dann Phosphorsäure und Kali bestimmte.

Von den anorganischen Orthophosphaten werden die tertiären Al- und Fe-Phosphate am wenigsten, Lahnphosphate und tertiäres Calciumphosphat nach beiden verglichenen Methoden besser gelöst. Thomasmehl, tertiäres Mg-Phosphat und sekundäres Calciumphosphat gehen bei der Lactatmethode erheblich später in Lösung als bei der Keimpflanzenmethode.

Die Phosphorsäure von Mg-Pyrophosphat wird nach beiden Methoden nur zu einem ganz geringen Bruchteil gelöst. Von Kaliummetaphosphat wird nach 28tägigem Stehen durch die Lactatmethode mehr P_2O_5 gelöst als durch die Keimpflanzenmethode.

Organische Phosphorverbindungen werden durch die Lactatmethode ebensogut oder besser angezeigt als durch die Keimpflanzenmethode, wenn den Verbindungen einige Zeit (28 Tage) zur Zersetzung gelassen wird.

Den Böden zugesetzte P_2O_5- und K_2O-Mengen werden verschieden gut wiedergefunden. Die Phosphorsäure scheint besser durch die Lactat-

[1] Diese Z. **105**, 256 (1936); vgl. auch diese Z. **121**, 407/08 (1941).
[2] Diese Z. **128**, 249 (1948).
[3] Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk. **39**, 202 (1947).
[4] Neubauer, H., u. W. Schneider: Z. Pflanzenernähr. u. Düngung **2**, A. 329 (1923); vgl. diese Z. **65**, 281 (1924/25).

methode, das Kalium durch die Keimpflanzenmethode wiedergefunden zu werden.

Bei Mineralien liegen die Kaliumwerte in der Lactatlösung höher als nach der Keimpflanzenmethode. Es wird in der Lactatlösung „nicht austauschbares" Kalium mit erfaßt. Durch Erhitzen von verschiedenen Böden gehen die Werte für wurzellösliche Phosphorsäure und wurzellösliches Kalium zurück, während die Lactatlöslichkeit von Phosphorsäure und Kalium meistens steigt.

Der Einfluß der Korngrößen der Böden ist bei beiden Methoden nicht erheblich.

Da die Phosphorsäuremengen und Kalimengen, die von der Pflanze aufgenommen werden, unter natürlichen Bedingungen andere sind als unter den Bedingungen der Extraktionsmittel im Laboratorium, bleibt die Bestimmung von pflanzenaufnehmbarer Phosphorsäure und Kalium eine konventionelle Methode, die keine absoluten Werte, sondern nur relative Richtzahlen ermitteln kann. W. Grütz.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

B. Fresenius. H. Freytag.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Reststickstoffes hat John Goa [1] im Anschluß an eine Arbeit von F. Rappaport und F. Eichhorn [2] ausgearbeitet. Die Methode von Rappaport und Eichhorn beruht auf einer Oxydation der Reststickstoffbestandteile mit Hypobromit in alkalischem Medium. Während Rappaport das durch überschüssiges Hypobromit in Freiheit gesetzte Jod mit Thiosulfat zurücktitriert, bestimmt es Goa colorimetrisch. Um zu verhindern, daß Glucose mit Hypobromit reagiert, wird Borsäure zugesetzt; Cadmiumsulfat dient zur Ausfällung der schwefelhaltigen Verbindungen.

Reagenzien:

A. Eiweißfällungsreagens.

Man gibt in einen 1 Liter-Meßkolben 4,48 g Natriumwolframat, 2 g Natriumcitrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 7\,H_2O$), 6,4 g Natriumsulfat sicc. (oder 14,5 g $Na_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$) und ungefähr 500 ml Wasser. Dazu gibt man 22,4 ml 2 n Schwefelsäure, 2 g Cadmiumsulfat ($3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$) und füllt auf 1 Liter auf.

B. Enteiweißreagens.

1. Borsäurelösung. Man löst in einem 1 Liter-Becherglas 84,5 g Borsäure und 15,6 g Natriumhydroxyd in ungefähr 500 ml Wasser. Um etwa vorhandenes Ammoniak auszutreiben, kocht man 10—15 min, kühlt die Lösung ab, bringt sie in einen Meßkolben und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Wenn die Lösung nicht klar ist, wird filtriert.

2. Borsäurefluoridmischung. Man mischt 5 Teile Borsäurelösung (1) mit 3 Teilen Natriumfluoridlösung (40 g je Liter) und 1 Teil Natriumhydroxydlösung (27 g in 100 ml).

[1] Svensk Läkartidn. **1949**, 777. [2] J. Labor. and Clin. Med. **32**, 1034 (1947).

3. Bromlösung. Man löse 22 g Kaliumbromid und 1,86 g Kaliumbromat in 300—400 ml Wasser in einem 1 Liter-Meßkolben. Dazu gibt man 50 ml 2 n Schwefelsäure und füllt nach 30 min bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf.

4. Enteiweißreagens. Unmittelbar vor dem Gebrauch mischt man 1 Teil Bromlösung mit 9 Teilen der Borsäurefluoridmischung. Da das Hypobromit in der Enteiweißlösung schnell zerlegt wird, muß man es jeden Tag neu bereiten.

Ausführung.

Man pipettiert 5 ml Eiweißfällungslösung in ein Proberohr. Mit einer Kapillarpipette entnimmt man 0,2 ml Blut (Oxalat oder Kapillarblut) und bringt es in die Eiweißfällungslösung. Man spült die Pipette dreimal mit der Lösung aus und mischt durch Hindurchblasen von Luft. Nach mindestens 5 min langem Stehen filtriert man durch ein Papierfilter von 5—6 cm Durchmesser. Vor jeder neuen Probe spült man die Pipette mit physiologischer Kochsalzlösung und danach einmal mit der neuen Blutprobe. Von dem Filtrat pipettiert man 3 ml in ein Proberohr, setzt genau 5 ml Enteiweißreagens zu, mischt und läßt mindestens 5 min stehen. Danach setzt man 0,2 ml 30%ige Kaliumjodidlösung und 1 ml 5,0 n bis 5,2 n Salzsäure zu. Die durchgemischten Lösungen sollen klar sein. Die Messung erfolgt in der 0,5 cm-Küvette im Stufenphotometer mit Filter S 47 gegen eine Blindprobe. Diese wird ausgeführt, indem man an Stelle des Filtrates 3 ml Eiweißfällungsreagens nimmt und im übrigen genau wie bei der Analyse verfährt. Während der Ablesung versieht man die Blindprobenküvette mit einem Deckel, um einen Verlust an Jod zu vermeiden.

Bei Extinktionen über 0,50 entsprechend < 90 mg%, ist alles Hypobromit verbraucht und die Analyse muß von neuem mit einer geringeren Menge Filtrat angesetzt werden, z. B. mit 1 ml Filtrat, dem 2 ml Eiweißfällungsreagens zugesetzt werden. Die Analysen können auch mit einem lichtelekrtischen Photometer durchgeführt werden.

Die Gehaltsbestimmung geschieht nach der Extinktionskurve. Diese ist eine gerade Linie, die durch den Nullpunkt geht. Zur Aufstellung der Kurve dienen Lösungen von Harnstoff oder Ammoniumsulfat. Man bringt z. B. genau 1,286 g Harnstoff oder 2,829 g Ammoniumsulfat (p. a. im Exsikator getrocknet) in einen 200 ml-Meßkolben und füllt bis zur Marke mit destilliertem Wasser auf. Die Lösung enthält 300 mg% N. Von dieser Lösung macht man Verdünnungen mit 30—90 mg% N. Von jeder Lösung nimmt man dann genau 0,2 ml wie bei der Analyse.

Nach den vom Verfasser mitgeteilten Analysenzahlen gibt das neue Verfahren (mit einer Ausnahme) um 1—3 mg% niedrigere Werte als die Mikro-KJELDAHL-Methode. Gegenüber der Methode von FOLIN betragen die Abweichungen ± 0 bis ± 4 mg% (bei Vorhandensein von etwa 30—75 mg% Reststickstoff). BIRGIT FRESENIUS.

Die spektrographische Bestimmung des Berylliums in biologischem Material und in Luft arbeiteten J. CHOLAK und D. M. HUBBARD [1] zu einer weniger als 0,25 γ erfassenden Methode aus. Man scheidet das Beryllium aus dem zu untersuchenden Material (Harn, Blut, tierische Gewebe usw.) durch Zugabe von salzsaurer Calciumphosphatlösung und Neutralisieren mit Ammoniak als Berylliumphosphat ab, zentrifugiert, löst den Niederschlag in Salzsäure, dampft die Lösung nach Zugabe von „spektroskopischer Pufferlösung" passender Zusammensetzung und von Thallium-

[1] Analytic. Chemistry **20**, 73 (1948).

nitratlösung auf ein kleines Volumen ein und imprägniert damit die positiven Kohleelektroden. Das Spektrum wird mit Lichtbogen von 110 Volt Gleichstrom und 10 Amp. erzeugt. Die zum Vergleich herangezogenen Spektrallinien sind die Be-Linie 2348,6 Å und die Th-Linie 2379,7 Å. H. Freytag.

Die Bestimmung und Identifizierung von Progesteron mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin beschreiben D. Klein, N. Weiner und S. M. Gordon [1]. Die gravimetrische Methode zur Ermittlung des Progesterons in Öl beruht auf der Reaktion mit 2 Molekeln 2,4-Dinitrophenylhydrazin, wobei sich ein Monopyrazolinmonohydrazon bildet. Es ist in Wasser, Äthanol und Hexan unlöslich. Die Unmischbarkeit vegetabilischer Öle mit 90%igem Alkohol gegenüber der Löslichkeit des Progesterons in dieser Alkoholkonzentration gestattet die Bestimmung.

Ausführung: Die etwa 20 mg Progesteron enthaltende Ölmenge wird im Scheidetrichter, je nach ihrem Volumen (2—20 ml) mit 20—40 ml Hexan (Siedebereich 55—70° C) versetzt. Hierauf extrahiert man fünfmal mit 10—20 ml 90%igem Äthanol. Die vereinten Extrakte werden auf dem Wasserbade mittels eines Luftstromes zur Trockne eingedampft. Ist, wie in manchen pharmazeutischen Präparaten, noch Östron vorhanden, so muß die Hexanlösung mit 2 n NaOH-Lösung extrahiert werden; die östronfreie Lösung wird mit Alkohol behandelt. Zum Trockenrückstand fügt man etwa die dreifache Menge an 2,4-Dinitrophenylhydrazin und 30 ml absoluten oder 95%igen Äthanols zu, erhitzt unterm Rückflußkühler auf dem Wasserbade 15 min, gibt dann 1 ml konzentrierte Salzsäure zu und setzt das Erhitzen weitere 15 min fort. Das Hydrazon fällt entweder beim Salzsäurezusatz oder bei der zweiten Erhitzung aus. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert. Man wäscht zweimal mit 10 ml Äthanol und sechsmal mit 10 ml Hexan. Zur Entfernung überschüssigen Hydrazins wäscht man mit jeweils 5 ml Alkohol, dem 0,5 n HCl zugesetzt sind, bis das Filtrat farblos abläuft. Die zurückgehaltene Säure wird durch Waschen mit Wasser beseitigt. Getrocknet wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz. Die Auswaage an tief orangerot gefärbtem Niederschlag gibt, mit 0,466 multipliziert, die Menge des Progesteron in mg. Die Genauigkeit ist sehr befriedigend. Das Progesteron-Derivat schmilzt bei 271—278° C. Die durch Lösen in Toluol und Verdünnen mit Äthylalkohol zweimal umkrystallisierten Präparate schmolzen zwischen 282 bis 283° C. H. Freytag.

Eine neue Farbreaktion auf Tryptophan und verwandte Verbindungen beschreibt H. Tauber [2] im Anschluß an seine frühere Beobachtung [3], wonach Perchlorsäure bei Raumtemperatur mit Tryptophan eine gelbgrüne Fluorescenz liefert. Nunmehr wurde festgestellt, daß eine geringe Menge Bichromat die Empfindlichkeit der Reaktion wesentlich steigert. Von allen Aminosäuren gibt nur Tryptophan diese Reaktion.

0,5 mg Tryptophan oder 10 mg Albumin (Eipulver) oder eine andere tryptophanhaltige Substanz, gegebenenfalls in wäßriger oder alkoholischer Lösung, versetzt man mit 3 ml 70—72%iger Perchlorsäure und 0,1 ml einer Lösung, die 10 mg Kaliumbichromat in 100 ml Wasser

[1] Analytic. Chemistry **20**, 174 (1948). [2] J. biol. Chem. **177**, 337 (1949).
[3] J. Amer. Chem. Soc. **70**, 2615 (1948).

enthält. Sofort bildet sich eine intensive grüngelbe Färbung. Nach Zugabe von 0,1 ml einer 1%igen Lösung von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ geht diese Färbung binnen wenigen Minuten in ein tiefes Rötlichorange über. Zur Ermittlung geringer Mengen Tryptophan sieht man von einem $FeCl_3$-Zusatz ab und beobachtet im filtrierten UV-Licht. Neben Albumin geben die neue Reaktion noch Casein, menschliches Blutserum, Pepsin, während Gelatine (DIFCO) und Seide (USP. Type A—O, Produkt 480, Davis und Geck) keine Reaktion geben. 10 mg Maiskleber, in 80%igem Äthylalkohol gelöst, liefern nur eine schwache Fluorescenz nach dieser Reaktion.

Kohlenhydrate stören nicht. Die Bildung gefärbter Kondensationsprodukte aus Tryptophan und Kohlenhydraten durch 10minutiges Kochen mit 30%iger Perchlorsäure nach S. S. Cohen [1] ist streng von der geschilderten Reaktion zu unterscheiden. H. Freytag.

Die chemische Bestimmung des Tryptophans behandeln in einer Studie über seine Farbreaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung J. R. Spies und Dorris C. Chambers [2]. Sie ermittelten vor allem die optimalen Bedingungen für das Auftreten der maximalen Färbung infolge der Oxydation des Tryptophan-p-Dimethylaminobenzaldehyd-Kondensationsprodukts durch Natriumnitrit. Die Färbung wird bei Anwendung von 12,0 bis 13,2 n Schwefelsäure erreicht. In Gegenwart von Proteinen erwies sich erst 19 n Säure als ausreichend. Getrennt wurden Kondensation (Reaktion I) und Oxydation (Reaktion II) untersucht. So beobachteten sie den Einfluß der Schwefelsäure- und p-Dimethylaminobenzaldehyd-Konzentration sowie der Temperatur auf Reaktion I und stellten die optimale $NaNO_2$-Konzentration für die Reaktion II fest. Außerdem wurde die Stabilität des Tryptophans in 19 n Säure und die Alterung der Reaktionslösungen studiert. Die gewonnenen Ergebnisse führten zu acht Bestimmungsmethoden, von welchen eine als Beispiel angeführt sei:

8 ml 23,8 n Schwefelsäure und 1 ml 2 n Schwefelsäure mit 30 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd werden gemischt und auf 25° C abgekühlt. Dazu gibt man 1 ml der wäßrigen Tryptophanlösung. Man schüttelt, kühlt auf 25° C ab und hält das Gemisch 1 Stunde lang bei dieser Temperatur. Dann setzt man 0,1 ml einer 0,04%-igen $NaNO_2$-Lösung zu, schüttelt und bewahrt das Gemisch bei Raumtemperatur im Dunkeln 30 Minuten auf. Hierauf bestimmt man die Durchlässigkeit mittels des Colemanschen Universalspektrophotometers und entnimmt der gleichartig gewonnenen Eichkurve den entsprechenden Tryptophanwert.

Das Tryptophan kann in Gegenwart der äquivalenten Menge Indol, der 50fachen Glucose- oder Fructosemenge und einer 200fachen Menge tryptophanfreien Proteins bestimmt werden. Äquivalente Mengen von Skatol und Tryptophan liefern eine Färbung, die dem 1,6fachen des vorhandenen Tryptophans entspricht. Bei gemeinsamer Bestimmung von Tryptamin und Tryptophan in äquivalenten Mengen entspricht die Färbung dem 2,6fachen der Tryptophanmenge. H. Freytag.

[1] J. biol. Chem. **156**, 691 (1944). [2] Analytic. Chemistry **20**, 30 (1948).